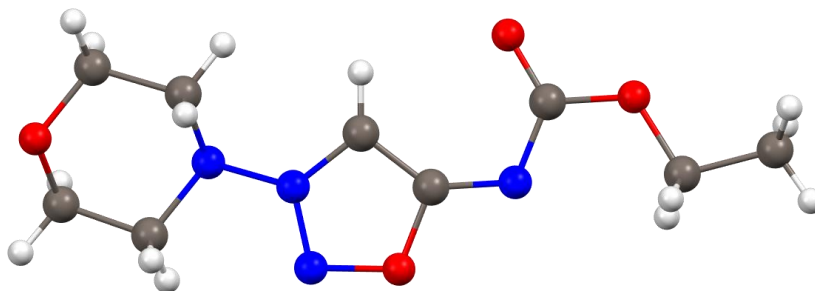


Sydnonimine:



Synthese, Charakterisierung und
ihr Potenzial im Forschungsgebiet der
anionischen N-heterocyclischen Carbene

Tyll Freese



Dissertation 2019

Sydnonimine:

Synthese, Charakterisierung und
ihr Potenzial im Forschungsgebiet der
anionischen N-heterocyclischen Carbene

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Tyll Freese

aus Henstedt-Ulzburg

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

18.10.2019

Dekan

Prof. Dr.-Ing. habil. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. rer. nat. Ursula E. A. Fittschen

Betreuer

apl. Prof. Dr. rer. nat. Andreas Schmidt

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Dieter E. Kaufmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2016 bis August 2019 unter der Leitung von apl. Prof. Dr. Andreas Schmidt am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind in folgenden Publikationen veröffentlicht:

T. Freese, A-L. Lücke, C. A. S. Schmidt, J. C. Namyslo, M. Nieger, M. Polamo, A. Schmidt, Anionic *N*-heterocyclic carbenes derived from sydnone imines such as molsidomine. Trapping reactions with selenium, palladium, and gold. *Tetrahedron* **2017**, 73, 5350.

T. Freese, A-L. Lücke, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, Heterocycle Syntheses with Anionic *N*-Heterocyclic Carbenes: Ring Transformations of Sydnone Imine Anions. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 14, 1646.

T. Freese, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, Sulfur, mercury, and boron adducts of sydnone imine derived anionic *N*-heterocyclic carbenes. *RSC Adv.* **2019**, 9, 4781.

T. Freese, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, Cycloadditions of anionic *N*-heterocyclic Carbenes of sydnone imines. *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 1272.

Weitere Publikationen:

S. Wiechmann, T. Freese, A. Schmidt, Recent advances in neutral and anionic *N*-heterocyclic carbene – betaine interconversions. Synthesis, characterization, and applications. *Arkivoc* **2013**, i, 424.

S. Wiechmann, T. Freese, M. H. H. Drafz, E. G. Hübner, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, Sydnone anions and abnormal *N*-heterocyclic carbenes of O-ethylsydnones. Characterizations, calculations and catalyses. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11822.

S. Batsyts, A. Smeyanov, T. Freese, E. G. Hübner, M. Nieger, A. Schmidt, Dipolar Bent and Linear Acetylenes Substituted by Cationic Quinolinium and Anionic Benzoates. Formation of Mesomeric Betaines. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 4202.

S. Haindl, J. Xu, T. Freese, E. G. Hübner, A. Schmidt, The intersection of allenylidenes and mesomeric betaines. 1-Methylpyridinium-2-acetylide and its palladium complexes. *Tetrahedron* **2016**, 72, 7906.

A-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, Z. Guan, A. Schmidt, Palladium complexes of anionic *N*-heterocyclic carbenes derived from sydnones in catalysis, *Z. Naturforsch. B* **2016**, 71, 643.

A-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, A. Schmidt, Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Acetic Acid Employing Sydnone-Derived Catalyst Systems. *Synlett* **2017**, 28, 1990.

A-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, M. Nieger, T. Földes, I. Pápai, M. Gjika, A. Adam, A. Schmidt, Anionic *N*-heterocyclic carbenes by decarboxylation of sydnone-4-carboxylates. *Tetrahedron* **2018**, 74, 2092.

Abkürzungs- und Akronymverzeichnis

°	Grad
°C	Grad Celsius
Å	Ångström
abs.	absolut
Ada	Adamantyl
AO	Atomorbital
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
ber.	berechnet
CCMB	kreuzkonjugiertes mesomeres Betain (cross-conjugated mesomeric betaine)
CMB	konjugiertes mesomeres Betain (conjugated mesomeric betaine)
COSY	correlation spectroscopy
Cy	Cyclohexyl
Da	Dalton
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DIC	Diisopropylcarbodiimid
Dipp	Diisopropylphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
EC50	mittlere effektive Konzentration (half maximal effective concentration)
EE	Essigester (Ethylacetat)
ESI	Elektronensprüh-Ionisation
Et	Ethyl
g	Gramm
gef.	gefunden
h	Stunde (hora)
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (high-resolution mass spectrometry)

HSAB	harte und weiche Säuren und Basen (hard and soft acids and bases)
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
Hz	Hertz
IC50	mittlere inhibitorische Konzentration (half maximal inhibitory concentration)
LHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
IUPAC	internationale Union für reine und angewandte Chemie
<i>m</i>	meta
Me	Methyl
MIC	minimale Hemm-Konzentration (minimal inhibitory concentration)
Mes	Mesityl
Min.	Minute
mol	Stoffmenge
Morph	Morpholinyll
MRSA	Methicillin-resistenter <i>staphylococcus aureus</i>
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
<i>a</i> NHC	abnormales <i>N</i> -heterocyclisches Carben
<i>n</i> NHC	normales <i>N</i> -heterocyclisches Carben
<i>r</i> NHC	remote <i>N</i> -heterocyclisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
PCCMB	pseudo-kreuzkonjugiertes mesomeres Betain (pseudo-cross-conjugated mesomeric betaine)
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	Anteile pro Million (parts per million)
R	Rest
RT	Raumtemperatur

TCNE	Tetracyanoethylen
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
UV	Ultraviolett
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (valence shell electron pair repulsion)
Zers.	Zersetzung

NMR Multiplizitäten:

br.	breites Signal
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
dt	Dublett von Triplets
m	Multiplett
q	Quartett
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation.....	4
1.1	Mesomere Betaine	4
1.2	Carbene.....	6
1.2.1	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene	8
1.3	Sydnone, Sydnonimine und Verwandte	14
1.3.1	Sydnone	14
1.3.2	Sydnonimine.....	16
1.3.3	Verwandte.....	17
1.3.4	Biologische Aktivitäten und katalytische Anwendungen.....	17
1.4	Nummerierungen und Namensgebungen	19
1.5	Motivation und Zielsetzung.....	20
2	Diskussion und Theorie	21
2.1	Synthese von Sydnonimininen	21
2.1.1	Spektroskopische und kristallographische Charakterisierung.....	24
2.2	Deprotonierung und Carbenbildung	29
2.3	Bromierung.....	38
2.4	Carboxylierung	40
2.5	Übergangsmetallkomplexe und Bor-Addukte	41
2.5.1	Palladium.....	41
2.5.2	Katalyse von Kreuzkupplungsreaktionen.....	49
2.5.3	Gold	51
2.5.4	Quecksilber.....	53
2.5.5	Rhodium	55
2.5.6	Bor	57
2.5.7	Spektroskopischer und kristallographischer Vergleich	58
2.6	Chalkogene	60
2.6.1	Schwefel	61
2.6.2	Selen	69
2.7	Methylierung der Stickstoffatome	70
2.8	Heterocyclensynthese und Ringtransformationen	73
2.8.1	Isocyanate	73
2.8.2	Tetracyanoethylen	81
2.8.3	Diisopropylazodicarboxylat	84

Inhaltsverzeichnis

2.8.4	Diisopropylcarbodiimid.....	88
2.8.5	Sonstige Reagenzien.....	90
2.9	Donor- und Akzeptoreigenschaften.....	91
2.10	Anionisches Carben oder Lithiumaryl?.....	97
3	Biologische Aktivität	104
4	Experimenteller Teil	112
4.1	Reaktionen zu Kapitel 2.1	117
4.2	Reaktionen zu Kapitel 2.2	142
4.3	Reaktionen zu Kapitel 2.3	149
4.4	Reaktionen zu Kapitel 2.5	155
4.5	Reaktionen zu Kapitel 2.6	173
4.6	Reaktionen zu Kapitel 2.7	186
4.7	Reaktionen zu Kapitel 2.8	190
4.8	Röntgenkristallographische Daten.....	218
4.8.1	<i>N</i> 3-(<i>p</i> -Bromphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid-Monohydrat (8)	218
4.8.2	<i>N</i> 6-Benzoyl- <i>N</i> 3-(<i>p</i> -bromphenyl)-sydnonimin (31)	221
4.8.3	<i>N</i> 6-Benzoyl- <i>N</i> 3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimin (34).....	226
4.8.4	<i>N</i> 6-Benzoyl- <i>N</i> 3-cyclohexylsydnonimin (36)	230
4.8.5	<i>N</i> 6-Ethoxycarbonyl- <i>N</i> 3-morpholinylsydnonimin (1).....	234
4.8.6	<i>N</i> 6-Benzoyl-4-brom- <i>N</i> 6-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimine (69).....	242
4.8.7	<i>trans</i> -Brom-(<i>N</i> 6-benzoyl- <i>N</i> 3-(<i>p</i> -bromphenyl)-sydnonimin-4-yl)- <i>bis</i> (triphenylphosphin)-palladium(II) (74)	246
4.8.8	<i>trans</i> -Brom-(<i>N</i> 6-benzoyl- <i>N</i> 3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)- <i>bis</i> (triphenylphosphin)-palladium(II) (73)	257
4.8.9	<i>trans</i> -Brom-(<i>N</i> 6-benzoyl- <i>N</i> 3-(<i>p</i> -trifluormethylphenyl)-sydnonimin-4-yl)- <i>bis</i> (triphenylphosphin)-palladium(II) mit Brom(76)/Chlor(77)-Fehlordnung 2:1	267
4.8.10	<i>trans</i> -Chlor-(<i>N</i> 6-benzoyl- <i>N</i> 3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)- <i>bis</i> (triphenylphosphin)-palladium(II) (80)	277
4.8.11	(<i>N</i> 6-Benzoyl- <i>N</i> 3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-(triphenylphosphine)-gold(I) (86)	289
4.8.12	<i>Bis</i> (<i>N</i> 6-Benzoyl- <i>N</i> 3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-quecksilber(II) (88)	296
4.8.13	(5-Benzamid-3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-1,2,3-oxadiazol-3-ium-4-yl)-triphenylborat (45)	303
4.8.14	Ethyl- <i>N</i> -(1-morpholinyl-1-thioxo-ethan-2-on)-carbammat (97)	316

Inhaltsverzeichnis

4.8.15	<i>N</i> 6-(Benzoyl)- <i>N</i> 3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimin-4-ylthio)-(triphenylphosphin)-gold(I) (98)	320
4.8.16	<i>Bis</i> ((<i>N</i> 6-(Benzoyl)- <i>N</i> 3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimin-4-ylthio)quecksilber(II) (100)	327
4.8.17	(<i>E</i>)- <i>N</i> -(2-((<i>o</i> -Methoxyphenyl)amino)-2-oxo-1-(pyrrolidin-1-yl)ethylidene)benzamid (104)	335
4.8.18	<i>N</i> 6-Benzoyl- <i>N</i> 3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimin-hydrotetrafluoroborat (44)	341
4.8.19	<i>N</i> 6-Benzoyl- <i>N</i> 6-methyl- <i>N</i> 3-(<i>p</i> -tolyl)-sydnonimin-3-iumtriflat (Twin) (115)	346
4.8.20	1,3-Di-(<i>p</i> -Methylphenyl)-5-(2-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-hydrazono)-imidazolidin-2,4-dion (120)	355
4.8.21	5-Carbonylbenzamid-3,4-dicyano-1-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol (135)	361
4.8.22	5-Carbonylbenzamid-1-cyclohexyl-3,4-dicyano-1 <i>H</i> -pyrazol (137)	366
4.8.23	<i>N</i> 6-Benzoyl-4-(1,2- <i>bis</i> (isopropoxycarbonyl)-hydrazinyl)- <i>N</i> 3-(<i>o</i> -methoxyphenyl)-sydnonimin (138)	371
4.8.24	4-Ethoxycarbonyl- <i>N</i> 6-ethoxycarbonyl- <i>N</i> 3-morpholinylsydnonimin (141)	377
4.8.25	(1 <i>E</i> ,2 <i>Z</i>)-2-(<i>N</i> -isopropylbenzamid)-2-(isopropylimin)- <i>N</i> -(<i>o</i> -methoxyphenyl)acetimidoylcyanid (142)	382
5	Zusammenfassung	388
6	Literaturverzeichnis	395
7	Danksagungen	409

1 Einleitung und Motivation

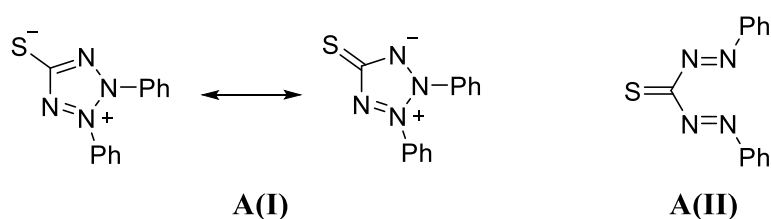
Die Bedeutung *N*-heterocyclischer Carbene für die organische Heterocyclenchemie, für übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen und für die pharmazeutische Wirkstoffentwicklung ist von steigendem Interesse.

In dieser Arbeit soll die Substanzklasse der Sydnonimine hinsichtlich ihres Potenzials im Forschungsgebiet der anionischen *N*-heterocyclischen Carbene weitreichend untersucht werden. Dafür werden in diesem Kapitel Grundlagen der mesomeren Betaine, der Carbene sowie von Sydnonimininen und deren Verwandten thematisiert. Auch erfolgt eine Einordnung dieser Inhalte in den derzeitigen Stand der Forschung.

1.1 Mesomere Betaine

Als mesomere Betaine werden organische Verbindungen klassifiziert, deren di- oder tetrapolare Strukturen nicht durch Mesomerie oder Tautomerie ausgeglichen werden können. Die positiven und negativen Ladungen sind innerhalb des π -Elektronengerüsts des Moleküls delokalisiert, so dass nach außen eine neutrale Struktur vorliegt. Weiterhin wird der Begriff „Mesoion“ für fünfgliedrige Betainstrukturen in der Literatur genutzt.^[1]

Bereits 1882 konnte von FISCHER^[2] das erste bekannte Betain **A** synthetisiert werden. Dieser Fund blieb jedoch durch mangelnde Strukturaufklärung zunächst unbemerkt, da statt der Betainstruktur **A(I)** das Valenztautomer **A(II)** postuliert wurde (**Schema 1**). Die Struktur konnte schließlich 1969 durch FERNANDO^[3] *via* Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.



Schema 1: Valenztautomere der ersten synthetisierten Betainstruktur durch FISCHER.

Durch fortschreitende Synthesen neuer mesomerer Betaine, besonders im Bereich der Naturstoffchemie, wurde die Einordnung der Substanzklasse immer unübersichtlicher. Dies bemängelte KATRITZKY^[4] 1955 und forderte eine bessere Klassifizierung. Dabei ging KATRITZKY ebenfalls auf die 1935 durch EARL und MACKNEY^[5] entdeckten Sydnone und

deren Strukturaufklärung durch BAKER, OLLIS und POOLE^[6] im Jahr 1949 ein (dazu mehr in Abschnitt 1.3).

Schließlich wurde von RAMSDEN^[7] 1985 eine Einordnung der mesomeren Betaine anhand ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften in vier Hauptklassen postuliert (**Abbildung 1**), die heute noch weitreichend Anwendung findet:

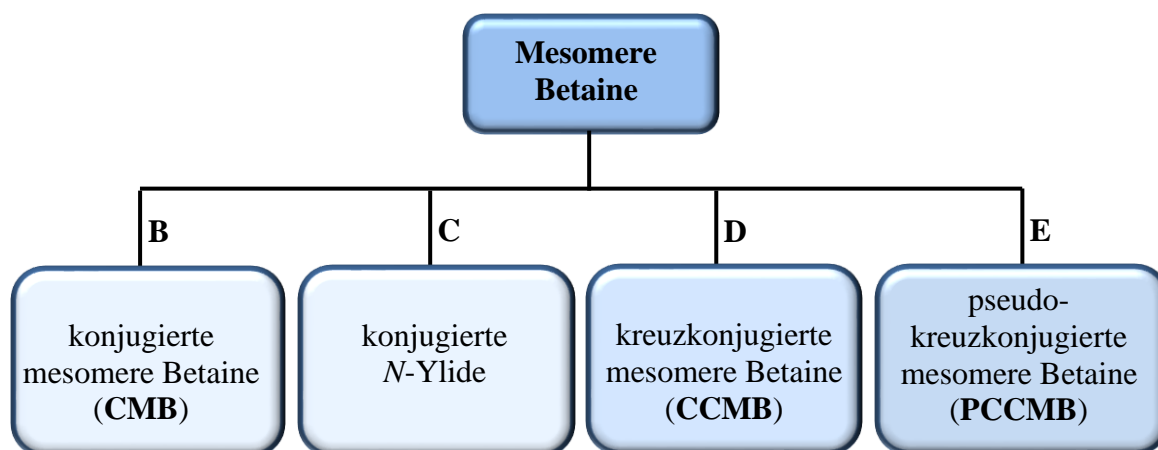
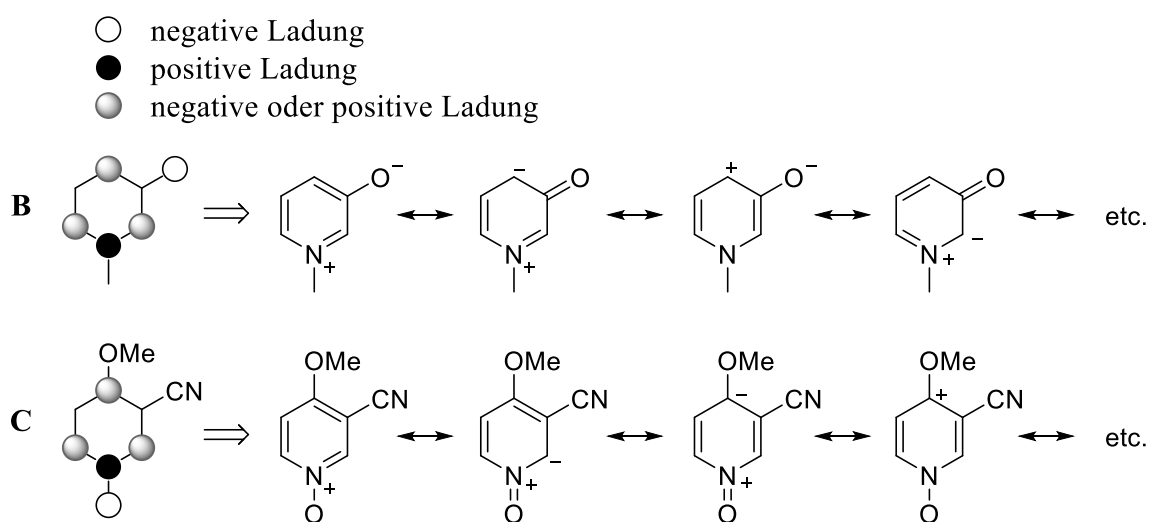


Abbildung 1: Klassifizierung mesomerer Betaine nach RAMSDEN.

Bei konjugierten mesomeren Betainen (**CMB**) kann eine Delokalisierung der positiven und negativen Ladung innerhalb des Moleküls beobachtet werden. Es liegt keine räumliche Ladungstrennung vor. Konjugierte *N*-Ylide sind eng mit den CMBs verwandt. Beide Klassen besitzen Atome, die sowohl positive als auch negative Ladungen annehmen können. *N*-Ylide werden jedoch als 1,2-Dipole mit polarisierten Heteroatombindungen betrachtet (**Schema 2**).^[8]

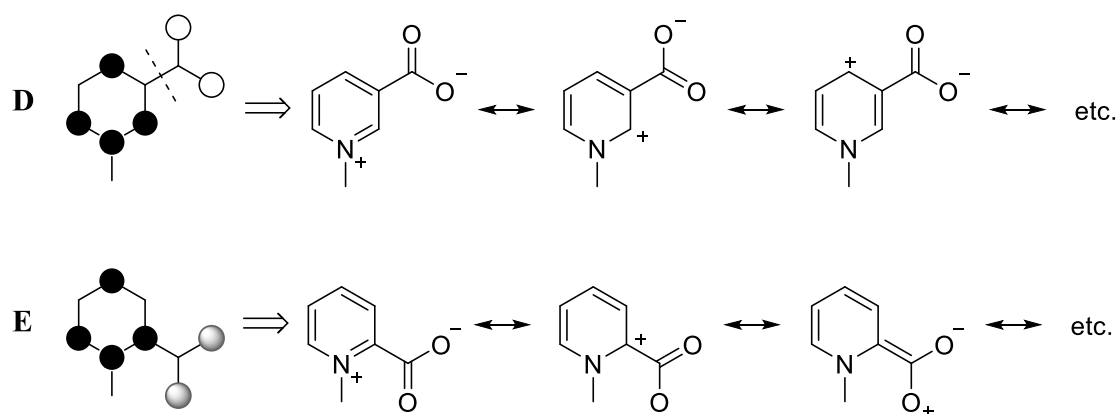


Schema 2: Veranschaulichung der Ladungsverteilung von CMBs **B** (oben) und *N*-Yliden **C** (unten).

Im Gegensatz dazu werden als kreuzkonjugierte mesomere Betaine (**CCMB**) Verbindungen beschrieben, deren Ladungen nur innerhalb der jeweiligen Molekülfragmente delokalisiert sind. Diese Fragmente werden durch sogenannte „*union bonds*“ verbunden, welche eine Konjugationsabschwächung verkörpern.^[7]

Eine Besonderheit stellen die pseudo-kreuzkonjugierten mesomeren Betaine (**PCCMB**) dar. Bei diesen ist die negative Ladung ebenfalls nur in einem Molekülfragment delokalisiert. Durch die Ausbildung einer Elektronensextettstruktur kann die positive Ladung jedoch formal auch in beiden Fragmenten realisiert werden. Die weniger erforschten PCCMBs wurden von POTTS^[9] näher untersucht, um die Klassifizierungen nach RAMSDEN weiter zu erschließen.

Weiterhin wird bei PCCMB-Carboxylaten eine Carbenbildung unter CO₂-Abspaltung bereits bei niedrigen Temperaturen gezeigt. Bei CMB- und CCMB-Carboxylaten werden sowohl hohe Temperaturen zur Decarboxylierung benötigt als auch Zersetzungen beobachtet.^[10–12,13]



Schema 3: Ladungsverteilung von CCMBs **D** (oben) und PCCMBs **E** (unten).

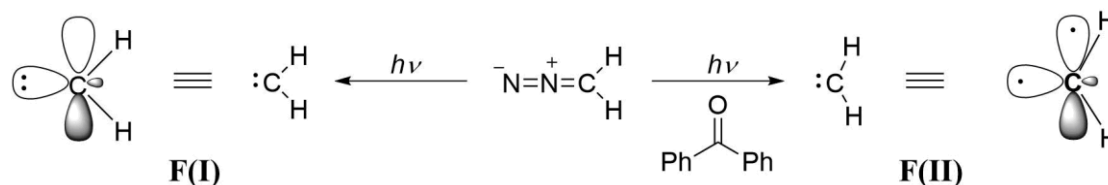
Eine Vielzahl an Veröffentlichungen von RAMSDEN führen die Klassifizierung der mesomeren Betaine fort und schlagen basierend auf einer „Konnektivitäts-Matrix Analyse“ neue Betainklassen vor.^[14] Dennoch fungieren die vier erläuterten Einordnungen (**B-E**) als Grundlage der derzeitigen Betainforschung.^[15]

1.2 Carbene

Wird von Carbenen gesprochen, so ist von Kohlenstoffverbindungen die Rede, welche als Elektronenmangelverbindungen mit einer Elektronensextettstruktur vorliegen. Diese sind sehr reaktiv und treten meist nur als Zwischenprodukte in Reaktionen auf.^[16–19]

Als einfachstes Carben wird Methylen **F** z. B. durch die Photolyse von Diazomethan unter

Stickstoffabspaltung erhalten (**Schema 4**).^[16] Diese Reaktion verdeutlicht ebenfalls die Unterscheidung der Carbene in zwei Klassen anhand ihrer Spin-Zustände: den Singulett- und den Triplettzustand.



Schema 4: Erzeugung des Methylencarbens **F** aus Diazomethan *via* Photolyse.^[16]

Beim Singulettzustand **F(I)** sind beide Elektronen innerhalb des sp^2 -Hybridorbitals gepaart, während das p_z -Orbital leer bleibt. Im Gegensatz dazu kann der Triplettzustand **F(II)** durch die Verwendung eines Photosensibilisators (z. B. Benzophenon) erzeugt werden. Dabei sind die zwei Elektronen ungepaart im sp^2 - und im p_z -Atomorbital lokalisiert, wodurch ein diradikalisches Carben erzeugt wird (**Abbildung 2**).

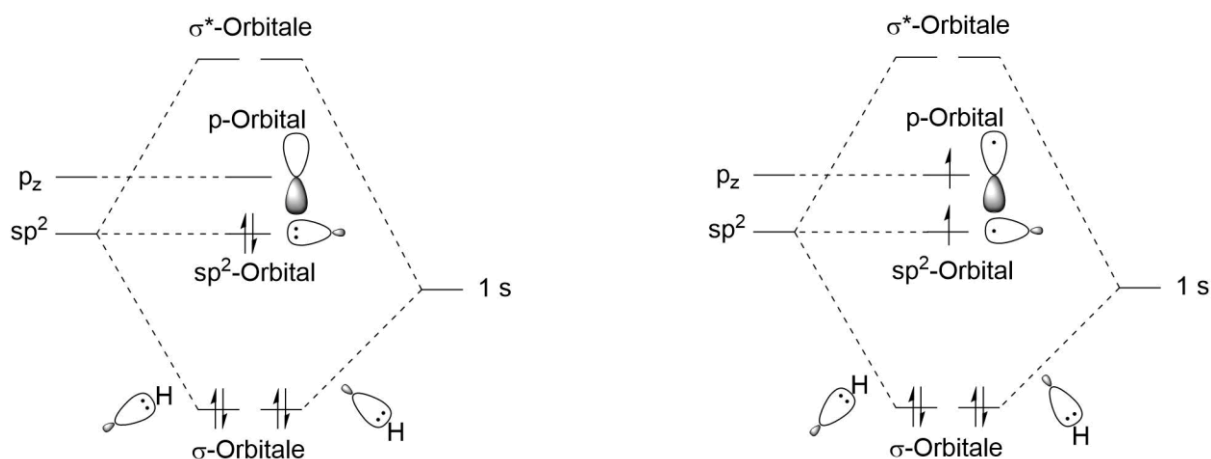


Abbildung 2: Vergleich der Molekülorbitale des Methylencarbens im Singulett- und im Triplettzustand.^[18]

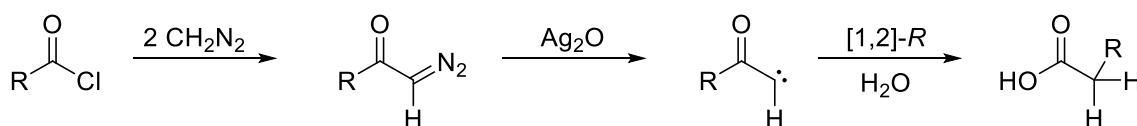
Eine Unterscheidung der entsprechenden Carbenspezies kann anhand der Regioselektivität bei der Reaktion mit Alkenen zu Cyclopropanen getroffen werden.

Während Singulettcarbene stereospezifische konzertierte Reaktionen zeigen, werden bei Triplettcarbenen Isomerengemische nachgewiesen. Dies kann durch die freie Rotation während der benötigten Spinumkehr des diradikalischen Triplettzustands erklärt werden.^[18,19]

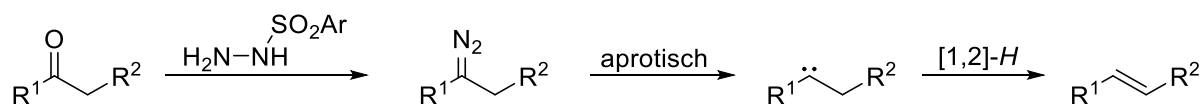
Im Wesentlichen liegen Carbene sp^2 -hybridisiert vor. Dennoch können auch lineare Triplettcarbene mit sp -Charakter erhalten werden (z. B. das Dilithiumcarben).^[17]

Anwendung finden elektrophile Carbene als *in situ* generierte Zwischenprodukte, z. B. als Methylierungsreagenz^[17,18], für CH-Insertionsreaktionen^[20] und als C₁-Baustein bei Cycloadditionen^[16–18,21].

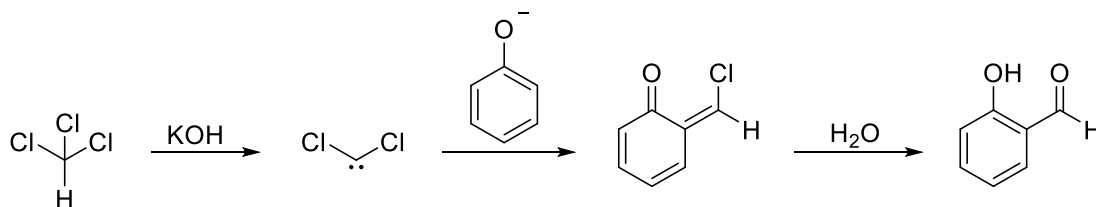
Bekannte Namensreaktionen, bei denen Carbene bzw. Carbenoide eine zentrale Rolle einnehmen, sind die ARNDT-EISTERT-Homologisierung^[22] (**Schema 5**), die BAMFORD-STEVENSON-Reaktion^[23] (**Schema 6**), die REIMER-TIEMANN-Reaktion^[24] (**Schema 7**) und die SIMMONS-SMITH-Reaktion^[25] (**Schema 8**).^[26]



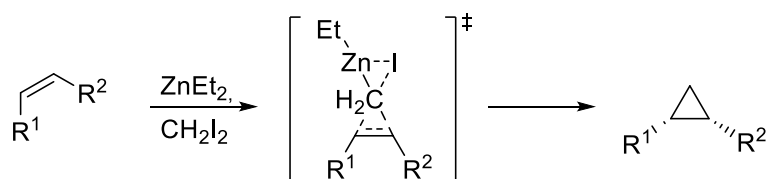
Schema 5: Reaktionsverlauf der ARNDT-EISTERT-Homologisierung.



Schema 6: Reaktionsverlauf der BAMFORD-STEVENSON-Reaktion.



Schema 7: Reaktionsverlauf der REIMER-TIEMANN-Reaktion.



Schema 8: Reaktionsverlauf der SIMMONS-SMITH-Cyclopropanierung.

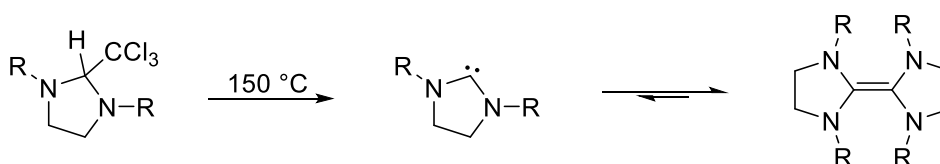
1.2.1 N-Heterocyclische Carbene

Während die gezeigten Carbenstrukturen sich durch ihren elektrophilen Charakter und hohe Reaktivität charakterisieren lassen, können auch elektronenreiche, nucleophile Carbene synthetisiert werden. Dabei sorgen -I- und +M-Effekte benachbarter Heteroatome

(hauptsächlich Stickstoffatome) für eine Stabilisierung der Elektronensextettstruktur (sp^2 -hybridisierte Singulettcarbene). Für diese Carbenklasse wird der Begriff *N*-heterocyclische Carbene (NHC) verwendet.^[27]

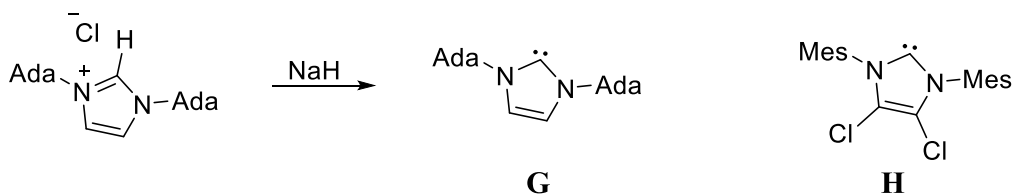
Zurückzuführen sind erste NHC-Beschreibungen auf BRESLOW aus dem Jahr 1957, der den Deuteriumaustausch von Thiazoliumsalzen sowie die katalytische Wirkweise des Vitamin B₁'s durch das intermediäre Thiazol-2-yliden postulierte.^[28]

Wenig später wurde durch WANZLICK *via* Vakuumpyrolyse von 2-Trichlormethylimidazolidin eine Dimerisierung entdeckt, die er auf ein Carben-Gleichgewicht zurückführte. Eine Isolierung eines *N*-heterocyclischen Carbens gelang jedoch nicht.^[29,30]



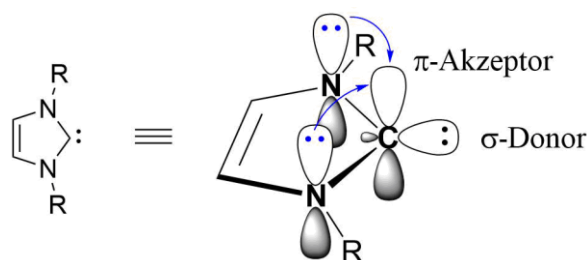
Schema 9: Carben-Gleichgewicht postuliert nach WANZLICK.

Die erste Isolierung eines stabilen, kristallinen *N*-heterocyclischen Carbens **G** gelang dann ARDUENGO im Jahr 1991 durch die Deprotonierung von Adamantylimidazoliumchlorid.^[31] Auch gelang es ARDUENGO 1997, das erste luftstabile NHC **H** zu präsentieren (**Schema 10**).^[32]



Schema 10: Erstes isoliertes, kristallines NHC **G** und das erste luftstabile NHC **H**.

Für die Stabilisierung und den nucleophilen Charakter können die π -Donizität durch die freien Stickstoffvalenzen, das aromatische Ringsystem und sterische Substituenteneinflüsse verantwortlich gemacht werden. Die gefüllten p_z -Atomorbitale der Stickstoffatome können das leere p_z -Orbital des sp^2 -hybridisierten Carbenkohlenstoffatoms mesomeriestabilisieren (**Schema 11**).^[33]



Schema 11: Strukturelle Betrachtung der *N*-heterocyclischen Carbene.

Seit der ersten Isolierung eines stabilen NHCs wurde das Forschungsgebiet der *N*-heterocyclischen Carbene durch eine Vielzahl an Veröffentlichungen ausgebaut. Dabei werden NHCs unterschiedlicher Struktur synthetisiert. Die neutralen, anionischen und kationischen Verbindungen können acyclisch oder in verschiedenen Ringgrößen mit weitreichender Variation an Heteroatomen auftreten.^[34–37] Daher wird zunächst eine Unterscheidung in drei Klassen durchgeführt (**Abbildung 3**):

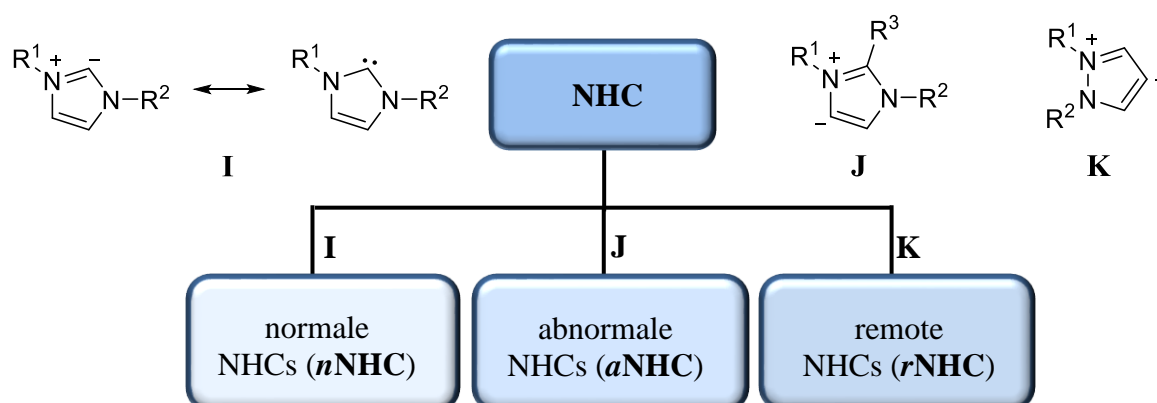
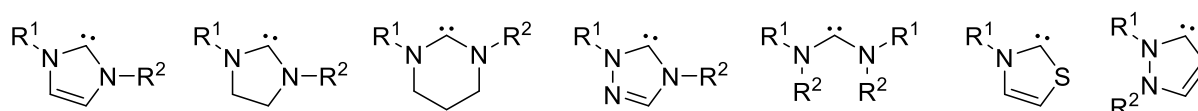


Abbildung 3: Klassifizierung von NHCs.

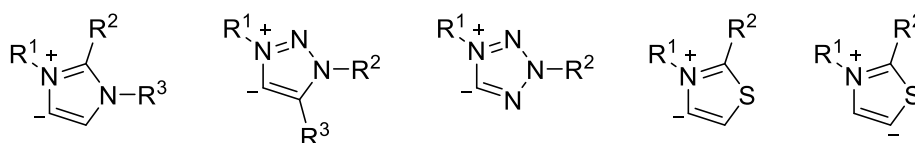
Normale NHCs **I** werden durch Heteroatome (meistens Stickstoffatome) mesomeriestabilisiert und können neutrale Carbenstrukturen ausbilden.

Wichtige Beispiele sind Imidazol-2-ylidene^[31,38], Imidazolin-2-ylidene^[39], sechsgliedrige Diamido-2-ylidene^[40], 1,2,4-Triazol-5-ylidene^[41,42], acyclische Diamido-2-ylidene^[43], Thiazol-2-ylidene^[44] und Pyrazol-3-ylidene^[10,12,45] (**Schema 12**):



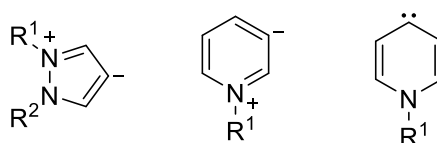
Schema 12: Wichtigste Vertreter von *n*NHCs **I**.

Bei abnormalen NHCs **J** kann durch Mesomerie mit Heteroatomen in α -Position keine neutrale Grenzstruktur formuliert werden. Es ist notwendig, eine dipolare Schreibweise zu nutzen. Daher ist häufig auch von mesoionischen Carben (MIC) die Rede.^[35] Zu den wichtigsten Vertretern zählen Imidazol-4-ylidene^[46,47], 1,2,3-Triazol-5-ylidene^[48], Tetrazol-5-ylidene^[49], Thiazol-4-ylidene^[50] und Thiazol-5-ylidene^[50,51] (**Schema 13**).



Schema 13: Wichtigste Vertreter von α NHCs **J**.

Bei remote NHCs **K** besitzt das Carbenzentrum kein Heteroatom in direkter Nachbarschaft. Diese Carbene sind deutlich weniger erforscht und können durch geringere Stabilisierung meist nur als Metallkomplexe und nicht als freie Carbene isoliert werden.^[52] Dazu gehören Pyrazol-4-ylidene^[53], Pyridin-3-ylidene^[54,55] und Pyridin-4-ylidene^[54–56] (**Schema 14**).

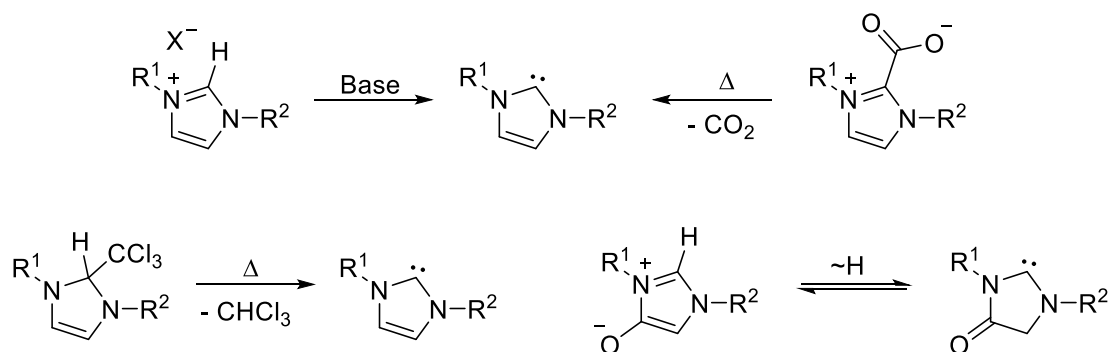


Schema 14: Wichtigste Vertreter von τ NHCs **K**.

Während die gezeigten *N*-heterocyclischen Carbene, sei es als dipolare Betainstrukturen oder neutrale Schreibweisen, nach außen neutrale Verbindungen repräsentieren, gibt es ebenso anionische und kationische NHCs. Diese Unterscheidung ist für die Erzeugung, für die elektronischen Eigenschaften und für die Ligandeneigenschaften bei Übergangsmetallkomplexen von signifikanter Bedeutung.^[37,57,58]

Erzeugt werden können nach außen neutrale NHCs (das betrifft auch mesoionische Carbene ohne Elektronensextett-Grenzstruktur) im Wesentlichen durch Deprotonierung der entsprechenden Azoliums Salze^[31,44,59], durch Decarboxylierung von Carboxylatbetainen^[10,12,60], durch α -Eliminierung^[29,41] und durch tautomere Gleichgewichte geeigneter Betaine^[61–64] (**Schema 15**).

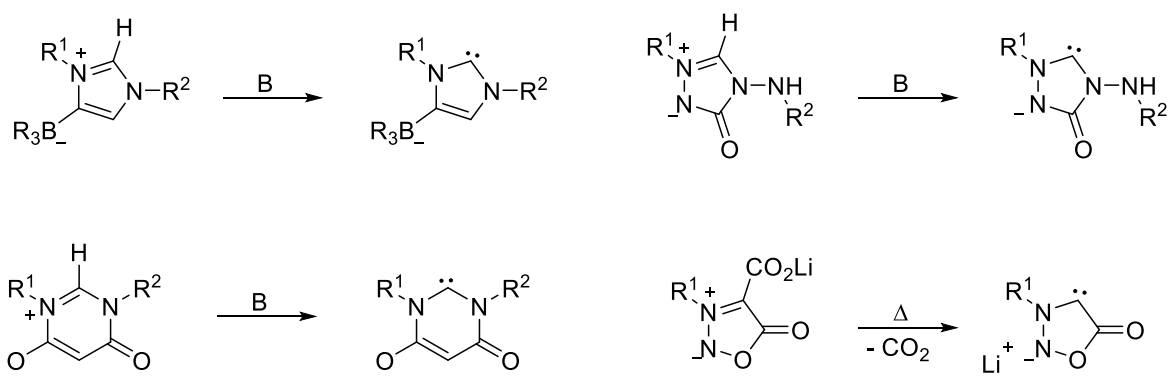
Diese neutralen NHCs fungieren ausschließlich als neutrale σ -Donor- π -Akzeptor-Liganden bei Übergangsmetallkomplexen. Eine ausführliche Diskussion der Ligandeneigenschaften der jeweiligen NHC-Klassifizierung erfolgt in den Abschnitten 2.9 und 2.10.



Schema 15: Erzeugung von neutralen NHCs am Beispiel von Imidazol-2-ylidenen.

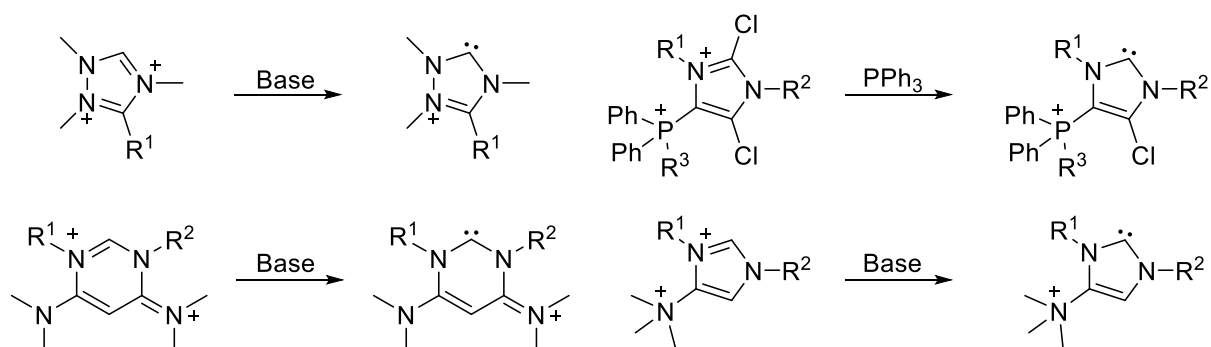
Widersprüchlicherweise werden einige Carbene als anionische NHCs betitelt, deren Reaktionsprodukte vergleichbar mit denen neutraler Carbene sind. Beispielsweise nehmen Imidazol-4-olat-2-ylidene die Rolle von neutralen Liganden bei Übergangsmetallkomplexen ein. Dennoch können im basischen Milieu anionische NHCs formuliert werden, wodurch die Berechtigung für derartige Einordnungen trotzdem zutreffend ist.^[61–64] Tatsächlich sollten als anionische *N*-heterocyclische Carbene nur jene bezeichnet werden, deren anionisches Strukturelement während der Reaktion erhalten bleibt. Dies zeigt sich bei der Anwendung als Übergangsmetallkomplexe darin, dass das Carbenzentrum als anionischer Ligand fungiert (vgl. Abschnitte 2.9 und 2.10). Nur so können eine übersichtlichere Klassifizierung gewährleistet und Widersprüche in der Literatur vermieden werden.

Realisiert werden können diese anionischen NHCs durch delokalisierte negative Ladungen, deren Basizität nicht ausreichend ist, um tautomere Gleichgewichte während der Reaktion oder Protonierungen bei der Aufarbeitung zu begünstigen.^[11,65–68] Auch sind einige anionische Fragmente strukturell nicht in der Lage, mittels Tautomerien neutrale Strukturen zu bilden (z. B. Organylborate).^[69,70] Beispiele können **Schema 16** entnommen werden:



Schema 16: Darstellung anionischer *N*-heterocyclischer Carbene mittels Deprotonierung von Betainen oder durch Decarboxylierung der entsprechenden Carboxylatsalze.

Weniger erforscht sind kationische NHCs. Diese können aus den entsprechenden dikationischen Azoliums Salzen *via* Deprotonierung erzeugt werden und koordinieren, analog zu den neutralen NHCs, ebenfalls als neutrale Liganden an Übergangsmetallzentralatome. Dennoch zeigt das elektronenarme Grundgerüst eine geringe σ -Donorität und eine Erhöhung der π -Acidität.^[71] Es folgen relevante Beispiele von elektronenarmen NHCs mit kationischem Grundgerüst (**Schema 17**):



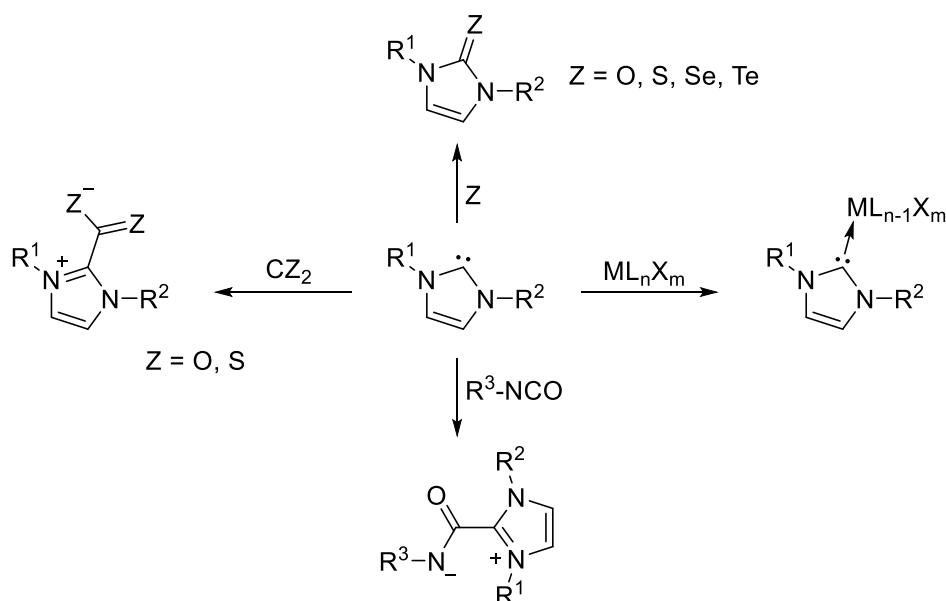
Schema 17: Deprotonierung dikationischer Azoliums Salze.

Nun, da eine Übersicht über die unterschiedlichen NHC-Systeme gegeben werden konnte, sind beträchtliche Einflüsse auf die elektronischen Eigenschaften der Carbene hervorzuheben. Die Konjugation und Delokalisierung der Elektronen, zusammenhängend mit dem σ - und π -Grundgerüst der Verbindungen, beeinflussen die Donor- und Akzeptoreigenschaften, welche eine zentrale Rolle bei der Stabilisierung und der katalytischen Aktivität von NHC-Übergangsmetallkomplexen spielen. Eine Übersicht über diese Donoritäten sowie Aciditäten und den empirischen Methoden ihrer Bestimmung gibt HUYNH.^[72] Dies wird auch in Abschnitt 2.9 dieser Arbeit eine erweiterte Rolle einnehmen.

Zu guter Letzt ist zu klären, welche Reaktionen und Anwendungen für *N*-heterocyclische Carbene charakteristisch sind (**Schema 18**).

Zunächst ist die Reaktion mit elementaren Chalkogenen unter Ausbildung von σ -Donor- π -Akzeptorbindungen repräsentativ für Carbene.^[42,62,73,74] Auch werden Abfangreaktionen mit CO₂, CS₂ und Isocyanaten als elektrophile Reagenzien häufig gezeigt.^[75,76,77]

Den weitaus größten Anwendungsbereich bildet der Einsatz der NHCs als Organoliganden bei Übergangsmetallkomplexen durch die stabilisierenden Donor-Eigenschaften.^[58,78] Die NHC-Komplexe sind durch signifikante katalytische und pharmakologische Eigenschaften von großem Interesse.^[27,34,57,79–81,82]



Schema 18: Charakteristische Reaktionsübersicht für NHC am Beispiel von Imidazol-2-ylidenen.

Einige wichtige Beispiele, bei denen NHC-Metallkomplexe eine erhebliche katalytische Aktivität aufweisen, sind die GRUBBS-Olefinmetathese (Rutheniumkomplexe) und die HECK-, SUZUKI-MIYAURO- sowie SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kreuzkupplungsreaktionen^[83,84,85] (Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe), aber auch goldkatalysierte Funktionalisierungen von Alkinen, Alkenen und Allenen.^[86]

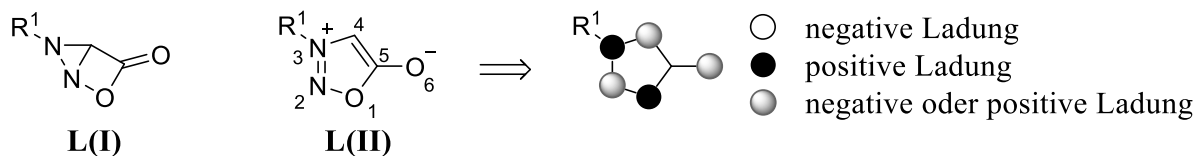
Neben der katalytischen Anwendung als Übergangsmetallkomplexe werden NHCs auch als metallfreie Organokatalysatoren eingesetzt.^[87] Der prominenteste Vertreter ist die STETTER-Reaktion, bei der mittels Thiazol-2-ylidenen eine Umpolung von Aldehyden erreicht wird.^[88]

1.3 Sydnone, Sydnonimine und Verwandte

1.3.1 Sydnone

Sydnone sind konjugierte mesomere Betaine (CMB), die 1935 von EARL und MACKNEY entdeckt wurden.^[5] Die Namensgebung der 1,2,3-Oxadiazole mit einem konjugierten exocyclischen Sauerstoffatom ist auf den Entdeckungsort Sydney zurückzuführen. Die Herstellung von Sydnonen erfolgt durch Nitrosierung von *N*-substituierten, sekundären Glycinen, die anschließend mit Essigsäureanhydrid cyclisiert werden.^[5] Durch mangelnde Möglichkeiten der Strukturaufklärung und zur Vermeidung einer dipolaren Schreibweise wurde jedoch ein falsches Valenztautomer **L(I)** postuliert. Erst 1949 gelang es BAKER, OLLIS und

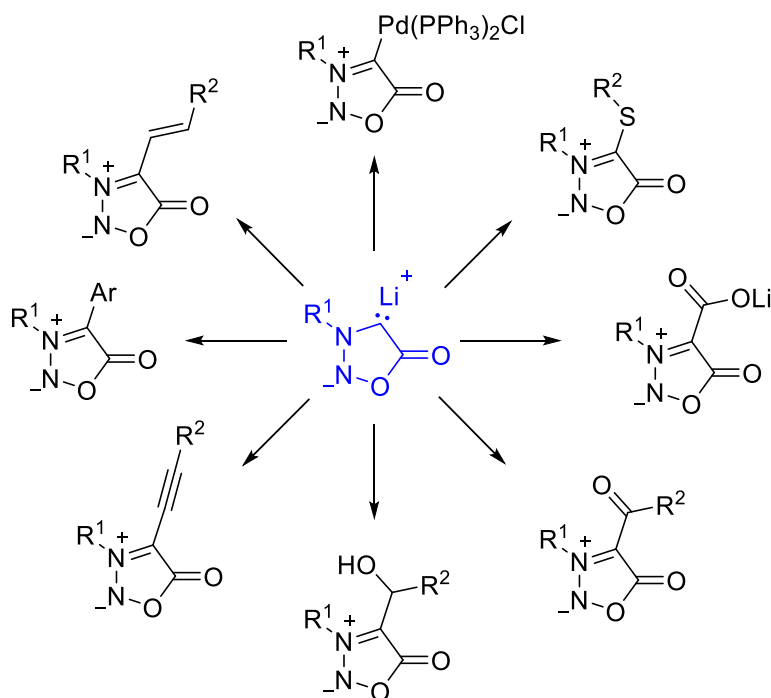
POOLE die Struktur des mesomeren Betains eindeutig zu beweisen.^[6]



Schema 19: Valenztautomere und Ladungsverteilung der Sydnone.

Während die mesoionischen Heterocyclen zunächst priorisierend hinsichtlich ihrer biologischen Aktivität^[89–95] und der 1,3-dipolaren Eigenschaften bei [3+2]-Cycloadditionen^[96,97] untersucht wurden, werden diese zunehmend im Forschungsgebiet der *N*-heterocyclischen Carbene begutachtet.^[98]

Sydnone sind mittels Deprotonierung^[99–102] (vorzugsweise mit Lithiumbasen) oder Decarboxylierung^[11,103,104] geeignet, den Zugang zu anionischen *N*-heterocyclische Carbenen zu ermöglichen. Die erhaltenen Lithiumsydnone sind in Lösung nur bei Temperaturen unter -50 °C stabil. Um eine Stabilisierung der Lithium-Addukte zu realisieren, kann *in situ* eine Transmetallierung mit Kupfer(I)-Salzen^[99,105] oder GRIGNARD-Reagenzien^[106] erfolgen. Die reaktiven Li-, Cu- und Mg-Sydnone können dann mit elektrophilen Reagenzien umgesetzt werden (**Schema 20**).

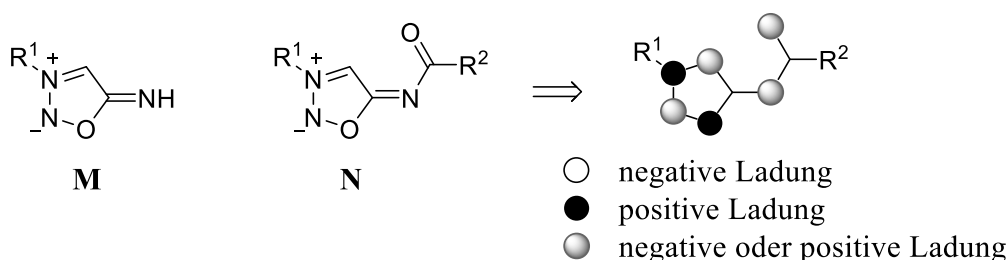


Schema 20: Übersicht von literaturbekannten Reaktionsprodukten deprotonierter Sydnone.

Ein breites Spektrum anwendungsbezogener Modifizierungen der 4-Position der Sydnone ist somit zugänglich. Einige literaturbekannte Beispiele (**Schema 20**) sind Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe, die durch oxidative Addition der nullwertigen Metallphosphine mit 4-Halosydnonen oder durch Reaktion von Lithiumsydnonen mit den zweiwertigen Metallsalzen erhalten werden können.^[104,107] Weiterhin sind Reaktionen mit Säurechloriden, Aldehyden und Dimethylformamid zu nennen.^[106] Auch die Synthese von 4-Thiosydnon-Derivaten^[108,109] und 4-Carboxylsydnonen^[11,102,110] werden in der Literatur beschrieben. Unter Verwendung von katalytischen Mengen Pd(PPh₃)₄ wird von KALININ auch die Kreuzkupplung der Lithiumsydnone mit Alken-, Alkin- und Arylhalogeniden postuliert.^[99,105]

1.3.2 Sydnonimine

Eng verwandt mit den vorgestellten Sydnonen sind die 1957 erstmals publizierten Sydnonimine.^[111] Diese tragen statt des exocyclischen Sauerstoffatoms ein in Konjugation stehendes Stickstofffragment, welches vorrangig mit Acylresten stabilisiert wird (**Schema 21**). Das konjugierte π -Elektronengerüst des mesomeren Betains kann die Ladungen innerhalb des Moleküls weitreichend delokalisieren, was zur Stabilität des heteroatomreichen Ringsystems führt. Dennoch wird, ebenso wie bei Sydnonen, eine Labilität gegenüber Mineralsäuren, Alkalihydroxiden und Sonnenlicht beobachtet.^[112,113,114]



Schema 21: Sydnonimine **M** und Acyl-stabilisierte Sydnonimine **N**.

Das Forschungsgebiet der Sydnonimine beschäftigt sich primär mit der pharmazeutischen Wirkstoffentwicklung, auf welche in Abschnitt 1.3.4 hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten von Sydnonen und Sydnoniminen näher eingegangen wird.

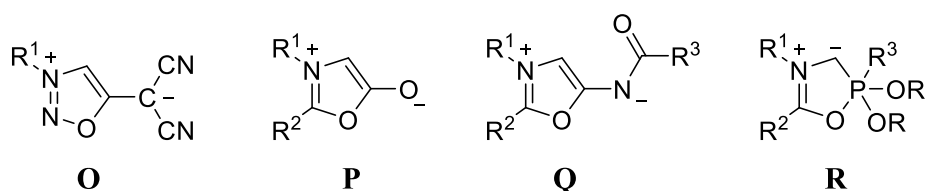
Analog zu den Sydnonen sind hier ebenfalls Reaktionen mit Säurechloriden, Aldehyden und Schwefel sowie Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Alkenen, Alkinen und Arylen literaturbekannt.^[115,116]

Im Gegensatz zu den [3+2]-Cycloadditionen der Sydnone unter thermodynamisch günstiger CO₂-Abspaltung sind nur wenige Cycloadditionen mit Sydnonimininen bekannt.^[117,118]

Die Synthese, die strukturellen Eigenschaften, die Reaktionsfähigkeit sowie die Erzeugung von anionischen *N*-heterocyclischen Carbenen sollen im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen und werden ausführlich in Kapitel 2 behandelt.

1.3.3 Verwandte

Neben Sydnonen und Sydnonimininen als wichtigste Vertreter dieser mesoionischen Substanzklasse sind auch Sydnonmethide^[119] **O**, Münchnone^[120,121] **P** und Münchnonimine^[122] **Q** sowie Montréalone^[123,124] **R** weniger erforschte, aber dennoch erwähnenswerte Verbindungen (**Schema 22**).



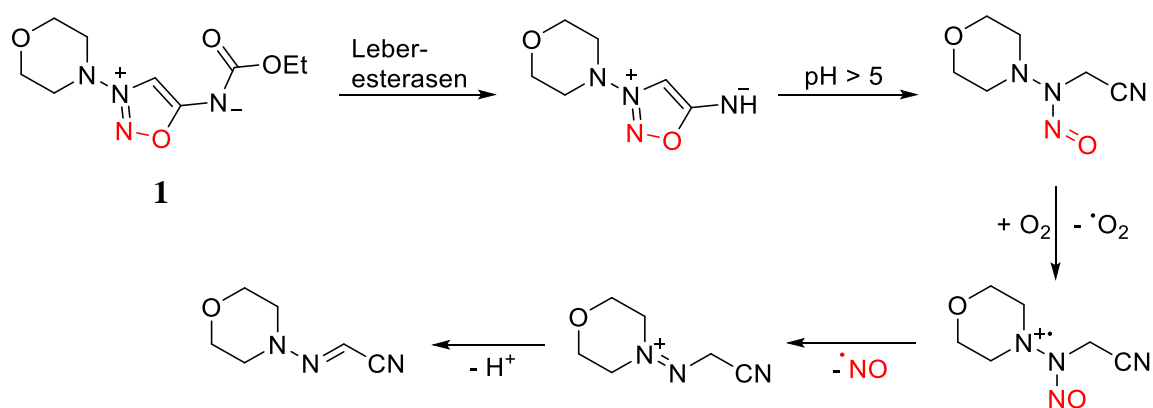
Schema 22: Verwandte mesoionische Heterocyclen der Sydnone.

Problematisch ist die Stabilität der Verbindungen **O-R**, wenn diese protonenträgende Ringfragmente aufweisen. Eine Stabilisierung mit Organylsubstituenten ist erforderlich, was zwar den Nutzen als 1,3-dipolare Reagenzien^[121,124,125] nicht beeinflusst, aber die Möglichkeiten der Carbenbildung einschränkt. Lediglich bei Münchnonimininen **Q** werden Deprotonierung und Carbenreaktionen postuliert.^[122]

1.3.4 Biologische Aktivitäten und katalytische Anwendungen

Sydnone, Sydnonimine und deren Verwandte sind von großem Interesse für die pharmazeutische Wirkstoffentwicklung.^[89,126] Erforscht werden ihre Eignung als Antibiotika^[90–93,127,128], Antidiabetika^[129], Antimykotika^[127,130,131], Anxiolytika^[132], ihre Zytotoxizität und Antitumorwirkung^[131,133] sowie Wirkstoffe gegen Malaria^[95,134] und HIV^[131]. Weiterhin wird untersucht, ob sie entzündungshemmende^[135] oder antiarrhythmogene bzw. cardioprotektive Eigenschaften^[136,137] aufweisen.

Bereits als Medikament (CORVATON[®]) zugelassen, ist das *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin **1**, welches auch unter dem Trivialnamen „Molsidomin“ bekannt ist. Dieses wird als gefäßerweiterndes Substrat bei *angina pectoris* eingesetzt, um langfristig den Blutdruck zu senken und somit auch Herzinfarkten vorzubeugen.^[136,138,139] Die vasodilatativen Eigenschaften beruhen auf der Freisetzung von Stickstoffmonoxid beim enzymatischen Abbau in der Leber.^[140] Der Mechanismus zur NO-Freisetzung im menschlichen Körper wird wie folgt postuliert (**Schema 23**):^[141]

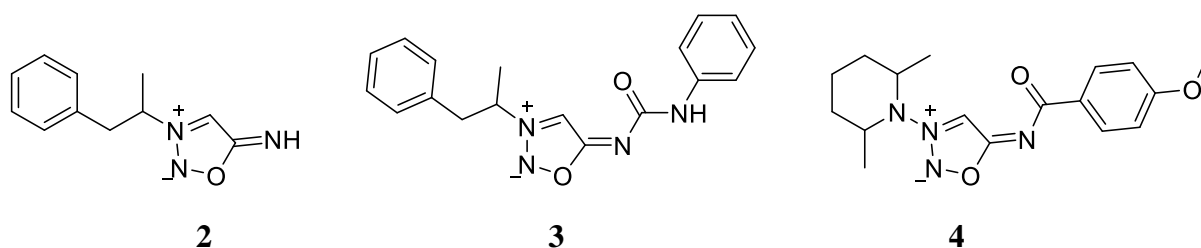


Schema 23: Mechanismus zur Stickstoffmonoxid-Freisetzung im menschlichen Körper.

Molsidomin **1** soll auch in dieser Arbeit als zentraler Ausgangsstoff für die Erforschung der Sydnonime auf dem Gebiet der *N*-heterocyclischen Carbene dienen.

Weitere zugelassene Medikamente auf Basis der Sydnonimine sind Feprosidin **2**, Mesocarb **3** und Pirsidomin **4** (**Schema 24**).

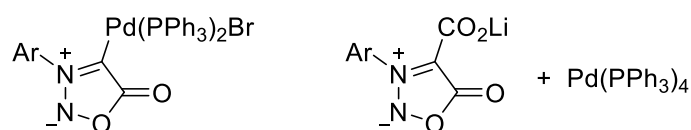
Während Feprosidin **2** und Mesocarb **3** als Amphetamin-Prodrug und Dopamin-Wiederaufnahmehemmer mittlerweile als Betäubungsmittel eingestuft werden^[142], kann Pirsidomin **4**, analog zu Molsidomin **1**, als Mittel gegen *angina pectoris* eingesetzt werden.^[141,143]



Schema 24: Pharmazeutisch relevante Sydnonimin-Derivate.

Eine weitere Anwendung finden Sydnone als Liganden bei Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. So zeigten LÜCKE^[103,144] und WIECHMANN^[101,104] die katalytische Aktivität der Sydnon-Palladiumkomplexe bei SUZUKI-MIYAURO- sowie SONOGASHIRA-Kupplungsreaktionen.

Während die Pd(II)-Sydnonkomplexe unter Standardbedingungen im basischen, aber nicht im sauren Milieu aktiv sind, kann zusätzlich gezeigt werden, dass die Kombination aus Carboxylatsydnonen und Pd(0)(PPh₃)₄ eine hohe katalytische Aktivität im essigsäuren System aufweist. Beide alleinstehend zeigen hingegen nur geringfügige Aktivitäten unter sauren Bedingungen.^[103,145]



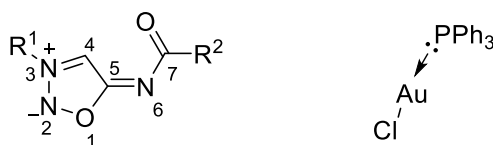
Schema 25: Katalytische Anwendung von Palladiumkomplexen mit anionischen Sydnon-Liganden.

1.4 Nummerierungen und Namensgebungen

Zur besseren Verständlichkeit und Übersichtlichkeit sollen an dieser Stelle die Namensgebung und Nummerierung der Sydnonimine definiert werden. Diese Deklarierungen können von der Einordnung nach der IUPAC-Nomenklatur (Internationale Union für reine und angewandte Chemie) abweichen. Ebenso können bei kristallographischen Nummerierungen in Kapitel 4 Abweichungen auftreten.

Fortlaufend wird der 1,2,3-Oxadiazol-Ring, einschließlich des in Konjugation stehenden exocyclischen N6-Stickstoffatoms, als „Sydnonimin“ bezeichnet. Die Substituenten in N3- und N6-Position werden entsprechend beigelegt.

Hinsichtlich der Übergangsmetallkomplexe wird in dieser Arbeit für koordinative Donator-Akzeptor-Bindungen eine veraltete Pfeil-Schreibweise verwendet, da diese die Natur der Liganden (neutral oder anionisch) besser veranschaulicht.



Schema 26: Strukturbeispiele zur Veranschaulichung der Nummerierung und Namensgebung.

1.5 Motivation und Zielsetzung

Sydnonimine ermöglichen den Zugang zu pharmazeutischen Wirkstoffen und sind hinsichtlich ihrer biologischen Aktivität weitreichend erforscht und werden vielseitig eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, das Einsatzgebiet des Wirkstoffs Molsidomin **1** über die biologische Anwendung hinaus zu erweitern und neue Anwendungsmöglichkeiten zu erarbeiten. Strukturell zeigt das Oxadiazolgrundgerüst der Sydnonimine außerdem Merkmale eines Carbenvorläufers. Daher besteht ein weiteres Ziel dieser Arbeit darin, die mesoionischen Sydnonimine hinsichtlich ihres Potenzials im Forschungsgebiet der *N*-heterocyclischen Carbene zu untersuchen.

Ein besonderer Fokus wird dabei auf die Erforschung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Sydnonimine sowie der entsprechenden Carbene gelegt. Dafür sollen elektronische Informationen der Carbene in NMR-kontrollierten Deprotonierungsreaktionen erhalten werden. Auch die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit Sydnoniminliganden bietet die Möglichkeit, strukturelle Informationen zu gewinnen sowie die Donor- und Akzeptoreigenschaften der Carbene einzuordnen und zu vergleichen. Weiterhin soll die katalytische Aktivität jener Übergangsmetallkomplexe bei Kreuzkupplungsreaktionen untersucht werden.

Ebenso sind die 1,3-dipolaren Eigenschaften der deprotonierten Sydnonimine von Interesse und sollen näher bestimmt werden. Zusätzlich ist zu ermitteln, wo weiteres Potenzial zur Modifizierung der Sydnonimine zu finden ist. Da die Sydnone und Sydnonimine für ihre biologische Aktivität bekannt sind, sollen all ihre Produkte hinsichtlich ihrer biologischen Aktivität und ihres Potenzials für die pharmazeutische Wirkstoffentwicklung getestet werden.

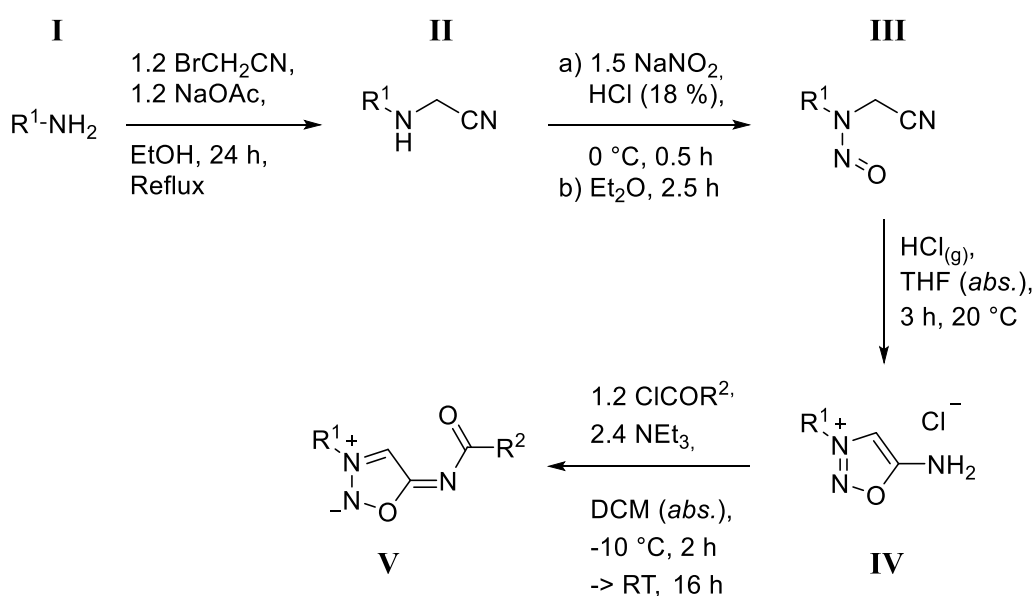
2 Diskussion und Theorie

In diesem Kapitel stehen die Optimierung der Sydnonimin-Synthesen sowie deren Potenzial im Forschungsgebiet der *N*-heterocyclischen Carbene im Vordergrund. Dabei werden neben spektroskopischen, elektronischen und röntgenkristallographischen Daten auch mechanistische Betrachtungen diskutiert.

2.1 Synthese von Sydnoniminen

Falls nicht anders gekennzeichnet, beruht die Synthese der Sydnonimin-Hydrochloride auf abgewandelten Syntheserouten nach EARL und MACKNEY^[5], SHI^[96], DAENIKER^[112] sowie NORTCLIFFE^[146].

Wie in **Schema 27** gezeigt wird, dienen primäre Amine als Ausgangspunkt der vierschrittigen Syntheseroute. In Schritt 1 wird das Amin **I** in einer nucleophilen Substitution nach S_N2-Mechanismus mit Bromacetonitril in einem Natriumacetat-Puffer zum sekundären Amin **II** umgesetzt. Anzumerken ist, dass diese Reaktionsbedingungen (**Schema 27**) nur mit Anilin-Derivaten zu guten Ausbeuten führen. Bei Alkyl- und Cycloalkylaminen ist das mehrfachsubstituierte Produkt bevorzugt und die Reaktionsbedingungen müssen nach DEGUEST^[147] durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat in Acetonitril (s. **Tabelle 1**) angepasst werden.



Schema 27: Syntheseroute zur Darstellung von Sydnoniminen.

Im zweiten Schritt erfolgt die *N*-Nitrosierung des sekundären Amins zu einem *N*-Nitrosoacetonitril **III**. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure erfolgt im dritten Schritt die Cyclisierung des Nitrosozwischenprodukts zum Sydnonimin-Hydrochlorid **IV**. Zur Cyclisierung eignet sich weiterhin methanolische Salzsäure, welche zwar häufig geringfügig schlechtere Ausbeuten liefert, jedoch präparativ umgänglicher ist als gasförmige Salzsäure. Zu beachten ist, dass wässrige Salzsäure mit beliebiger Konzentration nicht mit Methanol gemischt werden kann. Die methanolische Salzsäure muss weitestgehend wasserfrei genutzt werden. Auf Arbeiten unter Schlenkbedingungen kann jedoch verzichtet werden.

Weiterhin ist es möglich, die Nitrosierung und die Cyclisierung durch den Einsatz von Isopentylnitrit in *abs.* Et₂O mit anschließendem Einleiten von HCl_(g) nach NORTCLIFFE^[146] zu vereinen. Bei Reaktionsansätzen, die ölige und schlecht kristallisierende Rohprodukte liefern, ist es sinnvoll, das *N*-Nitrosozwischenprodukt zu isolieren und aufzureinigen. Hierfür wird das Aminoacetonitril in halbkonzentrierter Salzsäure suspendiert und bei 0 °C langsam mit Natriumnitrit versetzt.

Im letzten Schritt wird eine Acylierung der Sydnonimin-Hydrochloride in *N*6-Position mit Säurechloriden durchgeführt, wobei das Sydnonimin **V** entsteht. Dabei wird nach einer Syntheseroute von DAENIKER^[113] und KALININ^[148] gearbeitet.

Anzumerken ist weiterhin, dass das Triethylamin nicht nur zur Überführung des Hydrochlorids in das freie Sydnonimin benötigt wird, da Sydnonimin-Hydrochloride ansonsten keine Reaktion mit Säurechloriden eingehen, sondern auch zur Bindung von entstehenden Salzsäure-Reaktionsnebenprodukten.

Tabelle 1 können nun die Ausbeuten der einzelnen Syntheseschritte bei der Darstellung der Sydnonimine für verschiedene Derivate entnommen werden. Weiterhin sind ergänzende Anmerkungen bezüglich der genauen Reaktionsbedingungen enthalten.

Diskussion und Theorie

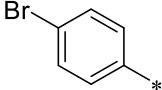
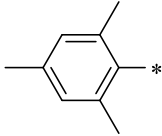
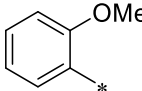
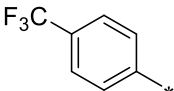
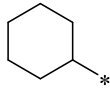
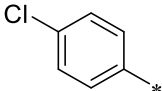
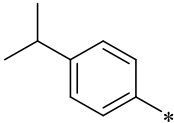
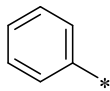
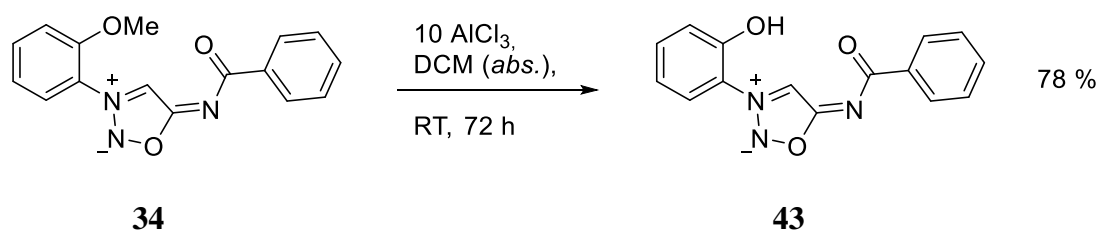
$R^1 =$	[%] II	[%] III	[%] IV	$R^2 =$	[%] V
	71 (6)	82 (7)	56 (8)	Ph	78 (31)
				OEt	76 (32)
	70 (10)	77 (11)	61 (12)	Ph	87 (33)
	83 (14)	92 (15)	99 (16)	Ph	80 (34)
	66 (18)	92 (19)	63 (20)	Ph	73 (35)
	79 [#] (22)	-	88 [†] (23)	Ph	96 (36)
				OEt	96 (37)
	73 (25)	-	82 [†] (26)	Ph	76 (38)
	61 (28)	77 (29)	88 [°] (30)	Ph	87 (39)
	-	-	- ^a	2-ClPh	87 (41)
				2-OAcPh	80 (42)

Tabelle 1: Ausbeuten werden in % angegeben. [#]: Alkylamine werden mit 1.1 Äq. Chloracetonitril, 2.2 Äq. K₂CO₃ in Acetonitril für 20 h unter Rückfluss erhitzt.^[147] [†]: Das Aminoacetonitril wird mit 2.4 Äq. Isopentylnitrit in Et₂O (*abs.*) für 20 h bei RT gerührt, anschließend wird HCl_(g) eingeleitet.^[146] [°]: Das Nitrosoaminoacetonitril wird mit methanolischer Salzsäure umgesetzt.

Im Gegensatz zu den in **Tabelle 1** gezeigten Sydnoniminen **V** durch Acylierung wird weiterhin das *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-hydroxyphenyl)-sydnonimin (**43**) durch Demethylierung mit AlCl₃ in *abs.* DCM aus *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**) synthetisiert (**Schema 28**).

^a *N*-Phenylsydnonimin-Hydrochlorid wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von CATHARINA SCHMIDT^[149] am Instiut für Organische Chemie hergestellt und kann ohne weitere Syntheseschritte umgesetzt werden.



Schema 28: Demethylierung des Arylmethylethers mit AlCl_3 .^[150]

2.1.1 Spektroskopische und kristallographische Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden die spektroskopischen und röntgenkristallographischen Daten genutzt, um die Delokalisation der Ladungen und damit zusammenhängend die Konjugation des π -Elektronengerüsts zu erörtern und zu vergleichen. Dies soll eine Grundlage für weitere Diskussionen in folgenden Abschnitten dieser Arbeit schaffen. Zum Vergleich werden Bindungslängen aus der Literatursammlung nach ALLEN^[151] (**Tabelle 4**) und die experimentellen Daten des Sydnonimin-Hydrochlorids **8** und der Sydnonimine **1**, **31**, **34** sowie **36** genutzt. Die Messdaten der weiteren Sydnonimine sind, ohne nennenswerte Ausreißer, mit den aufgelisteten Daten vergleichbar. **Abbildung 4** zeigt die röntgenkristallographischen Abbildungen der betrachteten Sydnonimine und des Sydnonimin-Hydrochlorids:

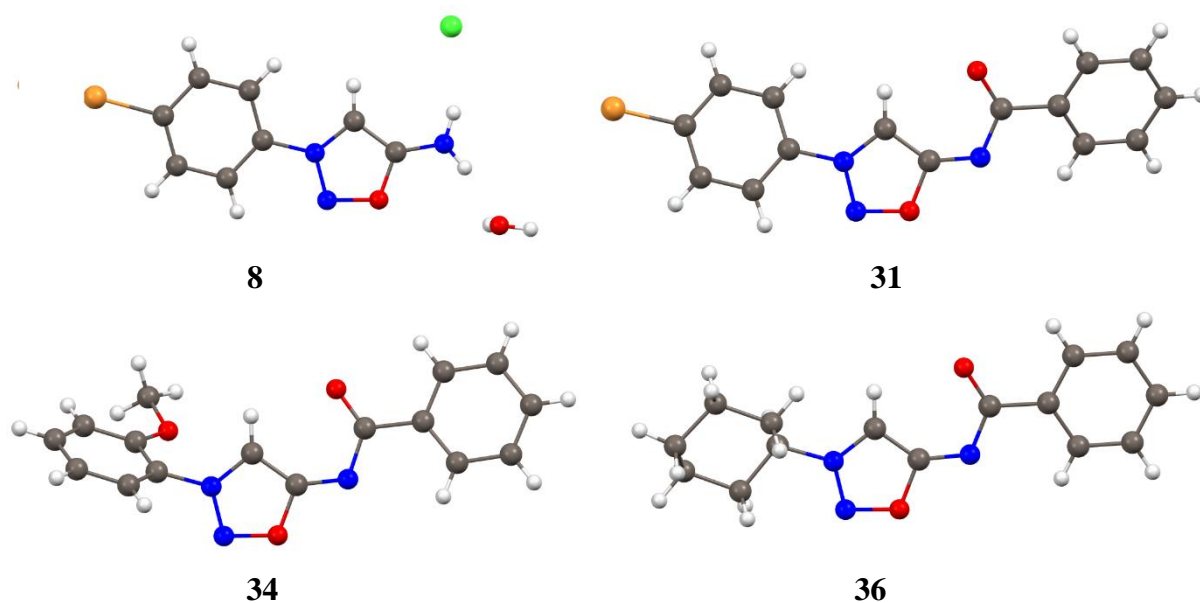


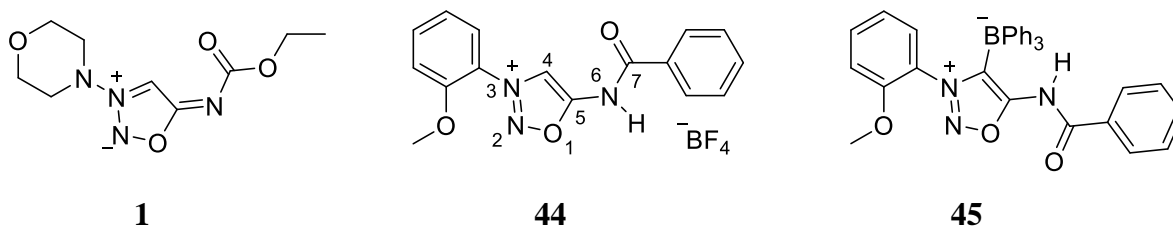
Abbildung 4: Röntgenstrukturanalyse des Sydnonimin-Hydrochlorids **8**, des Sydnonimins **31**, des Sydnonimins **34** und des Sydnonimins **36**.

Neben der ermittelten Röntgenstruktur können die Sydnonimine durch eine Vielzahl von di- und tetrapolaren Grenzstrukturen beschrieben werden. Bei näherer Betrachtung der Bindungslängen aus **Tabelle 2** zeigt sich, dass eine hohe Delokalisierung der π -Elektronen innerhalb des 1,2,3-Oxadiazolrings und darüber hinaus mit dem exocyclischen Imin- und Carbonylfragment vorliegt. Durch die Delokalisierung kann kein eindeutiger Einfach- und Doppelbindungscharakter zugeordnet werden. Abgesehen von Protonen zeigen alle Atome eine sp^2 -Hybridisierung mit trigonal-planarer Anordnung. Dies führt dazu, dass die p_z -Orbitale parallel in einer Ebene stehen und starke Wechselwirkungen ausüben können. Der 1,2,3-Oxadiazolring enthält so einen erhöhten aromatischen Charakter, der wesentlich zur Stabilität des Ringsystems beiträgt. Die Öffnung dieses Rings kann dennoch durch längere Behandlung mit Mineralsäuren und Alkalihydroxid-Basen bei erhöhter Temperatur erfolgen.^[113]

#	O1-C5	O1-N2	N2-N3	N3-C4	C4-C5
8	135.52(17)	138.28(16)	130.85(17)	135.12(18)	138.6(2)
31	138.1(2)	136.90(19)	131.5(2)	135.1(2)	139.3(2)
34	138.01(12)	137.51(11)	130.51(12)	134.40(13)	138.65(14)
36	138.34(12)	137.90(11)	129.71(13)	134.70(13)	138.63(15)
#	C5-N6	N6-C7	C7-O7	C7-R ²	N3-R ¹
8	130.9(2)	-	-	-	144.11(19)
31	130.8(2)	137.6(2)	123.2(2)	149.3(2)	144.0(2)
34	132.09(13)	137.18(13)	123.58(13)	149.97(14)	144.43(14)
36	131.56(14)	137.05(13)	123.75(13)	150.21(14)	149.27(13)

Tabelle 2: Relevante Bindungslängen (in pm) der in **Abbildung 4** gezeigten Röntgenstrukturanalysen.

In **Tabelle 3** sind zusätzlich die Messdaten des HBF_4 -Addukts **44** und des Bor-Addukts **45** zum Vergleich aufgeführt (Strukturen können **Schema 29** entnommen werden). Die Kristalldaten werden hier vorweggenommen, um einen Vergleichspunkt zur Einordnung der Bindungsverhältnisse zu schaffen. Eine ausführliche Diskussion der zwei Verbindungen folgt in den Abschnitten 2.5.6 und 2.7.



Schema 29: Strukturen von Molsidomin **1** sowie des HBF₄-Addukts **44** und des Bor-Addukts **45**.

#	O1-C5	O1-N2	N2-N3	N3-C4	C4-C5
1	138.0(3)	137.9(2)	130.1(3)	135.4(3)	138.4(3)
44	134.14(14)	136.36(13)	130.53(14)	136.60(15)	136.37(16)
45	134.7(3)	136.6(2)	131.5(2)	136.8(3)	137.9(3)

#	C5-N6	N6-C7	C7-O7	C7-R ²	N3-R ¹
1	132.1(3)	136.3(3)	122.5(3)	135.5(3)	139.2(3)
44	135.03(15)	139.07(15)	121.42(15)	149.07(16)	144.49(14)
45	136.1(3)	137.7(3)	121.6(3)	149.7(3)	145.0(3)

Tabelle 3: Relevante Bindungslängen (in pm) von Molsidomin^b (**1**), dem HBF₄-Addukt **44** und dem Bor-Addukt **45** mittels Röntgenstrukturanalyse.

Bei Betrachtung des Bindungsverhältnisses der exocyclischen C5-N6-Bindung zeigt sich ein hoher Imincharakter, der durch eine verkürzte Bindungslänge ersichtlich ist. Dies ist besonders beim Sydnomin-Hydrochlorid **8** überraschend. Beim Vergleich mit den in **Tabelle 4** aufgeführten Bindungslängen aus der Literatursammlung nach ALLEN^[151] von sp²-hybridisierten Aminen, die trigonal-planare Geometrien annehmen, deutet die Bindungslänge von 130.9 pm auf einen erhöhten Doppelbindungscharakter hin. Dies wird im IR-Spektrum durch eine Iminbande bei 1675 cm⁻¹ bestätigt. Auch bei N6-acylierten Sydnoniminen liegt dieser Imincharakter vor, der durch die benachbarte Carbonylfunktion jedoch abgeschwächt ist (Bindungslänge: 130.8-132.6 pm; Iminbande: 1528-1536 cm⁻¹). Im Vergleich dazu steht das protonierte Sydnoniminsalz **44**, bei dem mit 135.0 pm ein erhöhter Einfachbindungscharakter zu beobachten ist, was auch bei dem Bor-Addukt **45** mit einer C5-N6-Bindungslänge von 136.1 pm zutrifft. Hier ist die Delokalisierung der π -Elektronen in den exocyclischen Bereich durch die thermodynamisch stabile Benzamid-Gruppe verringert. Dies impliziert auch die Verkürzung der Carbonyl-Bindungslänge C7-O7 (von 123.6 pm (**34**) auf 121.4 pm (**44**) und 121.6 pm (**45**)). Die stärker ausgeprägte Carbonylfunktion spricht für

^b Bei den Kristalldaten liegt eine Fehlordnung des Morpholinylrests (Sessel/Wanne) vor. Weiterhin ist das Sydnomin von TCI Chemicals erworben und nicht eigenständig synthetisiert worden.

eine geringere Konjugation und Delokalisierung der π -Elektronen dieses Bindungsfragments. Dieser Vergleich zeigt eine weitreichende Delokalisierung der π -Elektronen und der Ladungen, was einen aromatischen Bindungscharakter zur Folge hat.

Bindungsart	Bindungslänge	System
$C_{Ar}-NH_2$	135.5	planar
$C_{sp^2}-NH_2$	133.6	planar
$C_{sp^2}=N-C_{sp^2}$	127.9	planar, acyclisch
$C_{Ar}\approx N$	133.7	Pyridin
$N\approx N$	130.4	Pyridazin
$N-N$	136.6	Pyrazol
$C_{Ar}\approx C_{Ar}$	138.0	Benzol

Tabelle 4: Bindungslängen (in pm) der Literatur^[151] zum Vergleich des Bindungscharakters (sp^2 -Hybridisierung).

Neben kristallographischen Daten können weiterhin mittels quantenchemisch berechneter^c Molekülorbitale (MO) gemäß der Dichtefunktionaltheorie (DFT) Auskünfte über die elektronischen Zustände im Molekül erhalten werden. Dabei sind besonders das HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und das HOMO-1 als die zwei energiereichsten Molekülorbitale von großem Interesse, um die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sowie Delokalisierungen der reaktiven Elektronen zu quantifizieren.

Weiterhin geben das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) und das LUMO+1, das energetisch niedrigste bzw. zweit niedrigste unbesetzte Molekülorbital, Aufschlüsse über die π - und σ -Akzeptoreigenschaften. Anhand der in **Abbildung 5** dargestellten berechneten Molekülorbitale des Sydnominins **31** soll dies beispielhaft gezeigt werden:

^c Details zu den Rechnungen können Kapitel 4 (Seite 114) entnommen werden.

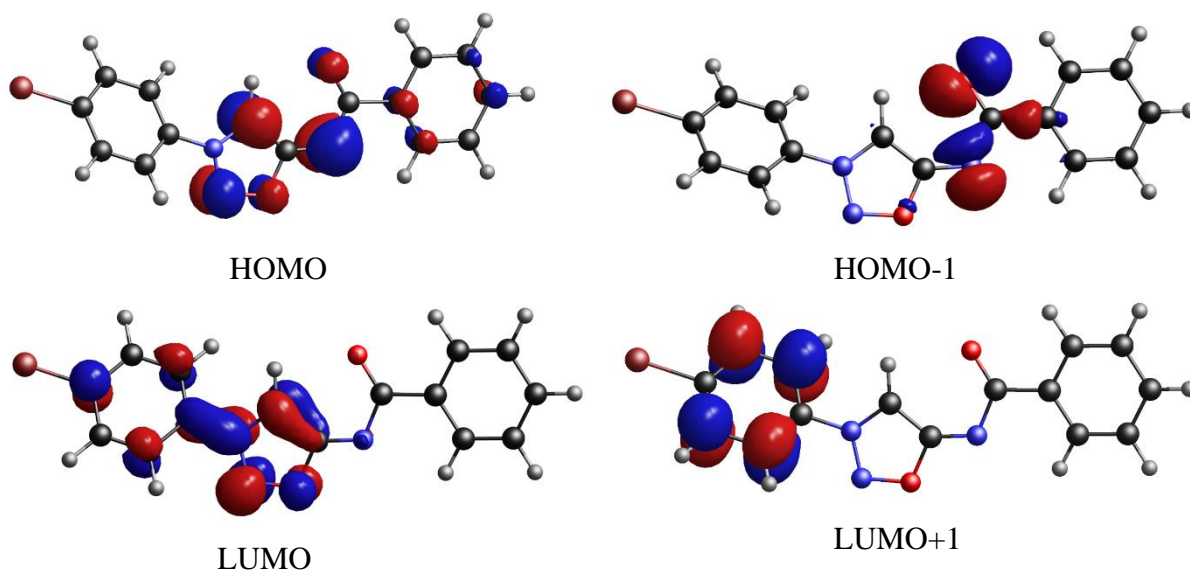


Abbildung 5: Betrachtung der Molekülorbitale des Sydnonimins **31** nach Dichtefunktionaltheorie.

Die Lage des HOMOs des Sydnonimins **31** zeigt, dass die parallelen p_z -Orbitale des 1,2,3-Oxadiazolrings bis hin zur Carbonylgruppe der konjugierten Seitenkette große Atomorbitalkoeffizienten besitzen. Die N3-, C5- und C7-Positionen stellen dabei inaktive Knotenpunkte dar. Diese Erkenntnisse stehen im Einklang mit der ausgehend von den Kristalldaten diskutierten Delokalisierung der negativen Ladungen und der Delokalisierung der π -Elektronen sowie der gezeigten mesomeren Grenzstrukturen (Abschnitt 1.3.2). Das HOMO-1 hingegen ist nicht in der p_z -Ebene lokalisiert, sondern in der planaren Ringebene der Benzamid-Gruppe.

Das LUMO und das LUMO+1 sind in der p_z -Ebene des Sydnoniminrings sowie des *p*-Bromphenylrests lokalisiert und deuten auf π -Akzeptoreigenschaften im konjugierten Sydnoniminmolekül hin. Außerdem kann die Delokalisierung der positiven Ladung bis in den Substituenten in N3-Position beobachtet werden.

Dies deutet an, dass die Wahl der Substituenten und deren elektronische Eigenschaften durchaus einen großen Einfluss auf das Reaktionsvermögen des Sydnonimins und dessen deprotonierte Carbenspezies haben kann. Auf die Molekülorbitale der Sydnonimincarbene wird in Abschnitt 2.2 explizit eingegangen.

Als zusätzliche spektroskopische Größe zur Charakterisierung von Sydnoniminien dienen NMR-Verschiebungen. Diese quantifizieren elektronische Abschirmungen durch Verschiebung ins Tieffeld und Abschirmungen durch Verschiebung ins Hochfeld. Es folgen ausgewählte NMR-spektroskopische Verschiebungen von Sydnoniminien (**Tabelle 5**):

#		4- <i>H</i>	C4	C5	C7
4-BrPh-HCl [†]	8	8.70	102.5	169.4	-
4-BrPh	31	8.64	104.3	174.6	174.4
2-MeOPh	34	8.54	108.9	174.3	174.1
Cy	36	8.20	104.0	174.4	174.2
Morph	1	7.68	99.0	174.2	161.6

Tabelle 5: Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR Verschiebungen (in ppm) vermessen in CDCl₃. †: Das Sydnonimin-Hydrochlorid **8** wurde in DMSO-*d*₆ vermessen.

Zunächst fällt auf, dass die ¹³C-NMR-Signale der C5- und C7-Position weit tieffeldverschoben sind und somit eine positive Partialladung andeuten. Dieses Verhalten wird auch beim Betrachten des HOMO's und LUMO's in **Abbildung 5** bestätigt, da in C5- und C7-Position nur kleine bis keine sichtbaren Atomorbitalkoeffizienten vorhanden sind. Der Grund hierfür sind die elektronenziehenden Heteroatome, welche die Elektronendichte der benachbarten Kohlenstoffatome verringern. Besonders relevant wird dies für die Deprotonierung von Sydnoniminen, da die erhöhte Elektronendichte des anionischen *N*-heterocyclischen Carbens durch die Heteroatome kompensiert und eine negative Ladung besser stabilisiert werden kann. Die Fähigkeit, die negative Ladung zu stabilisieren und die Polarisierung der C-H-Bindung sind maßgeblich für die C-H-Acidität von Verbindungen verantwortlich. Im NMR-Spektrum zeigt sich die Acidität der Sydnonimine auch durch die Tieffeldverschiebung des Protons in 4-Position (s. **Tabelle 5**).

Interessant ist weiterhin der Substituenteneinfluss auf die Elektronendichte des Systems. So bewirkt z. B. der Ethoxyrest des Molsidomins (**1**) eine Erhöhung der Elektronendichte des Carbonylkohlenstoffatoms (C7) und das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms der benachbarten Morpholinylgruppe schiebt Elektronen in den 1,2,3-Oxadiazolring (**Tabelle 5**).

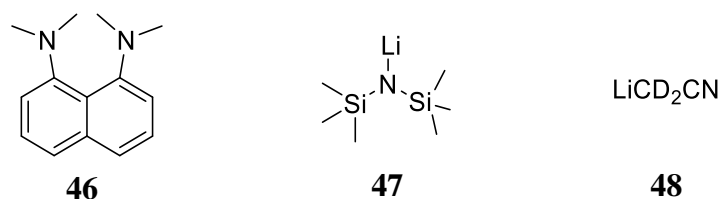
2.2 Deprotonierung und Carbenbildung

Die Bildung von anionischen *N*-heterocyclischen Carbenen aus Sydnoniminen stellt einen wesentlichen Bestandteil dieser Arbeit dar. Der Nachweis der Carbenbildung und die inbegriffene Charakterisierung bereiten durch die hohe Reaktivität der Carbenspezies eine erweiterte Herausforderung. Zur Untersuchung werden daher NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt, bei denen neben den erhaltenen NMR-Verschiebungen auch Informationen zur Stabilität, zur Wahl des Lösungsmittels und zum Einfluss der Basen erhalten werden. Die erarbeiteten Informationen sind maßgeblich für die Weiterentwicklung der

Reaktionsbedingungen von den Abfang- und Folgereaktionen der Sydnonimincarbene verantwortlich.

Die Deprotonierungsreaktionen werden unter Stickstoffatmosphäre mit wasserfreien, deuterierten Lösungsmitteln in NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur durchgeführt und unmittelbar nach der Zugabe der Base NMR-spektroskopisch vermessen.

Als Basen werden der Protonenschwamm **46**, Lithiumhexamethyldisilazid **47** (gelöst in THF) und frisches Cyanomethylithium **48** (die Herstellung erfolgt durch Zugabe von *n*-BuLi in deuteriertes Acetonitril) verwendet, deren Strukturen in **Schema 30** dargestellt sind



Schema 30: Basen zur Deprotonierung der Sydnonimine.

Es folgt die Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren der Deprotonierungsreaktionen in CD₃CN am Beispiel von Sydnonimin **1**:

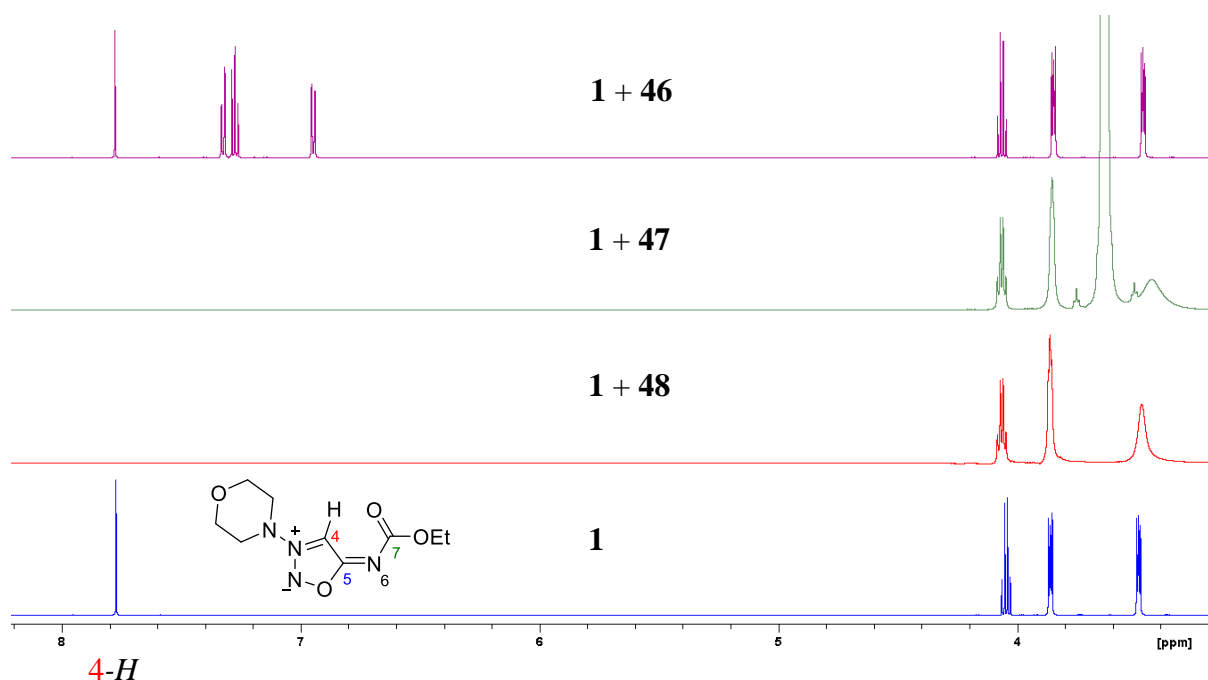


Abbildung 6: Deprotonierung von Molsidomin (**1**) in deuteriertem Acetonitril durch verschiedene Basen.

Abbildung 6 zeigt zunächst, dass der Protonenschwamm **46** das Sydnonimin **1** nicht deprotoniert, da das Protonensignal in C4-Position noch vorhanden ist. Auch nach 24 h bei 65 °C bleibt das NMR-Spektrum unverändert. Sowohl der Einsatz von Cyanomethylithium (**48**)

als auch von LHMDs (**47**) zeigen hingegen das Fehlen des Protons in C4-Position. Dies lässt eine erfolgreiche Deprotonierung vermuten. Näher betrachtet lässt sich jedoch feststellen, dass die weiteren Signale im ^1H -NMR-Spektrum unverändert sind. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum können keine nennenswerten Verschiebungsänderungen beobachtet werden. Beim Vorliegen einer Carbenspezies **56** sind allerdings drastische Verschiebungsänderungen des C4-Kohlenstoffsignals zu erwarten.

Die Messung eines ^2H -NMR-Spektrums zeigt weiterhin einen Peak im Bereich, in dem das acide Proton des Molsidomins (**1**) zu finden ist. Diese Beobachtungen legen nahe, dass eine Deprotonierung stattgefunden hat, die C4-Position jedoch *in situ* durch die aciden Deuteriumatome des Acetonitrils deuteriert wird. Werden hingegen Sydnonimine in deuteriertem Acetonitril für 72 h bei 65 °C ohne Base erhitzt und anschließend im ^1H - und ^2H -NMR vermessen, ist kein Hinweis auf einen H/D-Austausch zu finden.

Eine basische Deprotonierung in deuteriertem Acetonitril zeigt sich demnach als ungeeignet. Weiterhin kann für folgende Deprotonierungsreaktionen die Wahl der Base auf LHMDs eingegrenzt werden. Cyanomethylithium und LHMDs zeigen vergleichbares Deprotonierungsverhalten. Da jedoch LHMDs als 1M Lösung in THF erworben werden kann und diese bei Raumtemperatur problemlos verwendbar ist, zeigt sich ein präparativer Vorteil gegenüber der Herstellung von Cyanomethylithium aus deuteriertem Acetonitril und *n*-BuLi (in Hexan).

Als weiteres Lösungsmittel wird deuteriertes THF für Deprotonierungsreaktionen verwendet. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse dient die Deprotonierungsreaktion von Sydnonimin **34** mit LHMDs in THF- d_8 bei Raumtemperatur.

Im ^1H -NMR-Spektrum (**Abbildung 7**) ist ersichtlich, dass das Signal des aciden Protons bei 8.6 ppm nicht mehr vorhanden ist. Zusätzlich kann eine erhebliche Verschiebungsänderung der Signale der aromatischen Protonen beobachtet werden. Beim Betrachten des ^{13}C -NMR-Spektrums (**Abbildung 8**) sind ebenfalls signifikante Unterschiede zu erkennen. Besonders das C4-Kohlenstoffatom erfährt eine für die Carbenbildung zu erwartende enorme Tieffeldverschiebung (von 109.5 auf 159.8 ppm).

Die Zuordnung des C4-NMR-Signals erfolgt dabei durch 2D-HMBC-Spektren. Da das Sydnonimin **36** einen Cyclohexyl-Rest aufweist, muss eine 3J -Kopplung zwischen dem C4-Kohlenstoffatom und dem Cyclohexyl-*ipso*-Proton vorhanden sein, welche auch nachgewiesen werden kann.

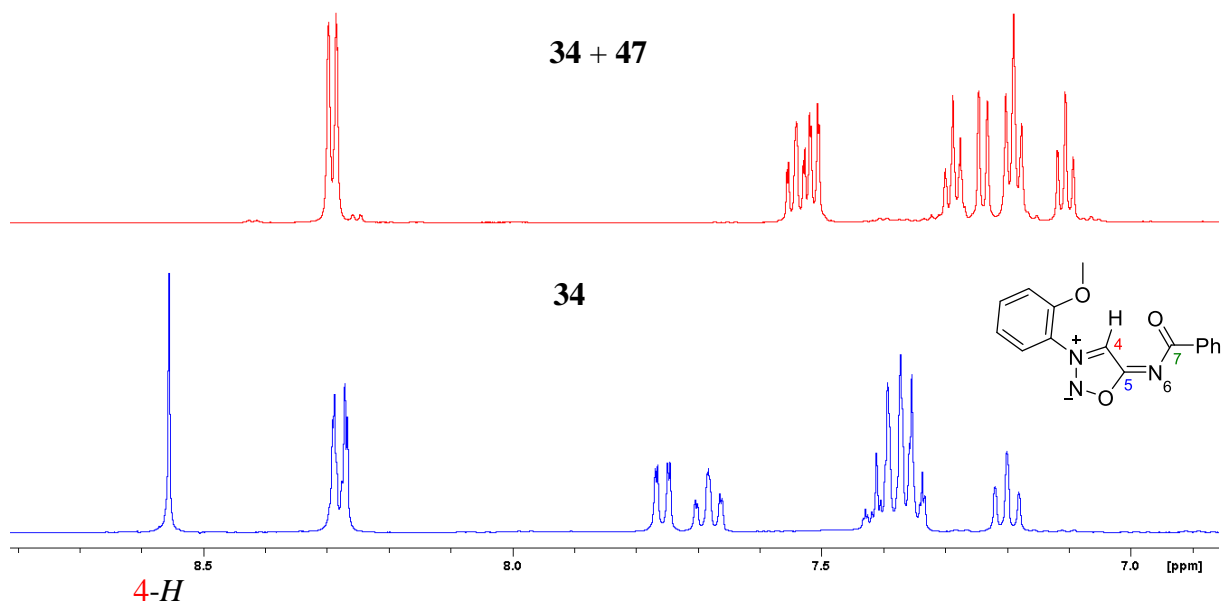


Abbildung 7: Deprotonierung (^1H -NMR) von Sydnomin **34** durch LHMDs (**47**) in $\text{THF-}d_8$.

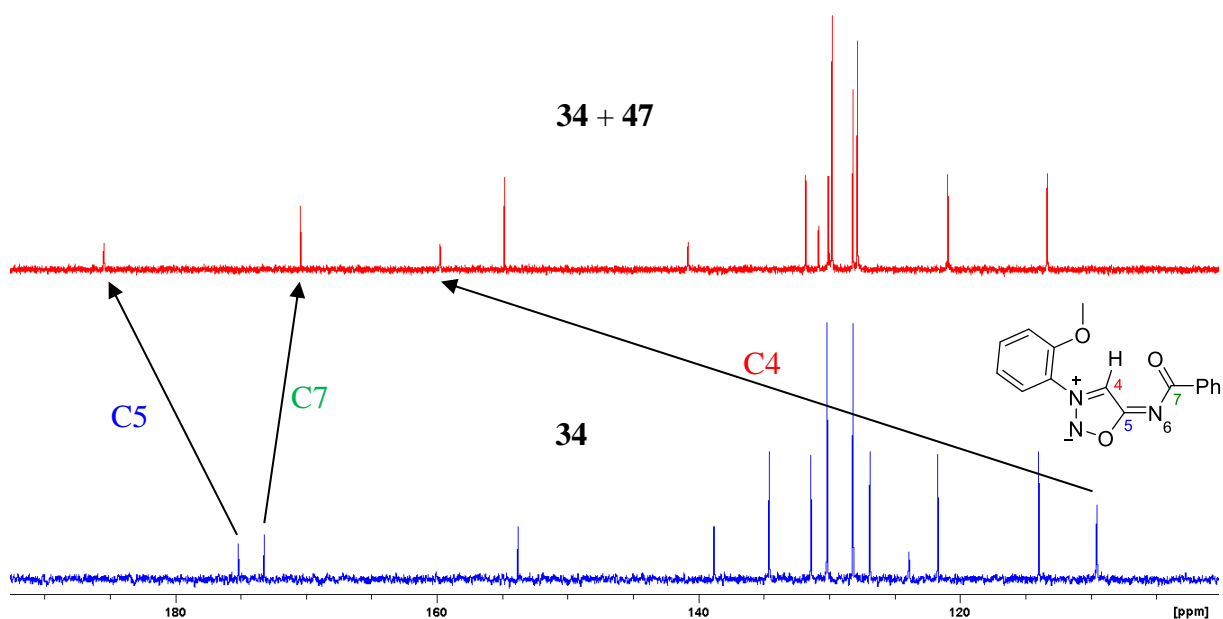
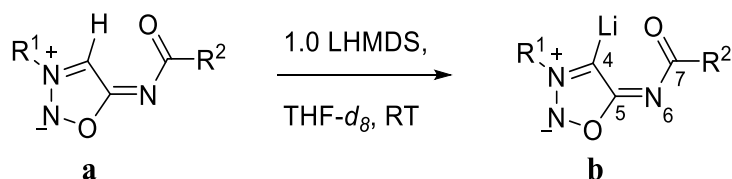


Abbildung 8: Deprotonierung (^{13}C -NMR) von Sydnomin **34** durch LHMDs (**47**) in $\text{THF-}d_8$.

Die lithiierte Sydnomininspezies ist in Lösung unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und Lichteinstrahlung stabil und zeigt bei erneuter Vermessung nach drei Wochen keine Anzeichen von Zersetzung. Bei der Zugabe von Wasser kann das entsprechende Sydnomin vollständig zurückerhalten werden. Auch hier sind keine Indikatoren von Zersetzung, Deuterierung oder Silylierung durch HMDS erkennbar. Dies zeigt, dass THF als Lösungsmittel für die Deprotonierungsreaktionen der Sydnimine geeignet ist, weshalb es für alle weiteren Reaktionen eingesetzt wird.

In **Tabelle 6** folgen die relevanten ^{13}C -NMR-Verschiebungen der in **Schema 31** gezeigten Deprotonierungsreaktionen:



Schema 31: Deprotonierung mit LHMDS in THF- d_8 .

R^1	R^2	# (b)	C4 (b)	C5 (b)	C7 (b)	C4 (a)
4-BrPh	Ph	49	154.7	186.5	171.2	105.6
Mes	Ph	50	158.7	186.5	170.7	109.3
2-MeOPh	Ph	51	159.8	185.4	170.4	109.6
4-CF ₃ Ph	Ph	52	155.7	186.7	171.4	106.0
Cy	Ph	53	152.0	185.6	170.2	105.1
4-ClPh	Ph	54	154.8	186.5	171.2	105.6
2-OHPH	Ph	55	162.6	185.2	170.7	109.3
Morph	OEt	56	142.1	185.4	162.9	99.4

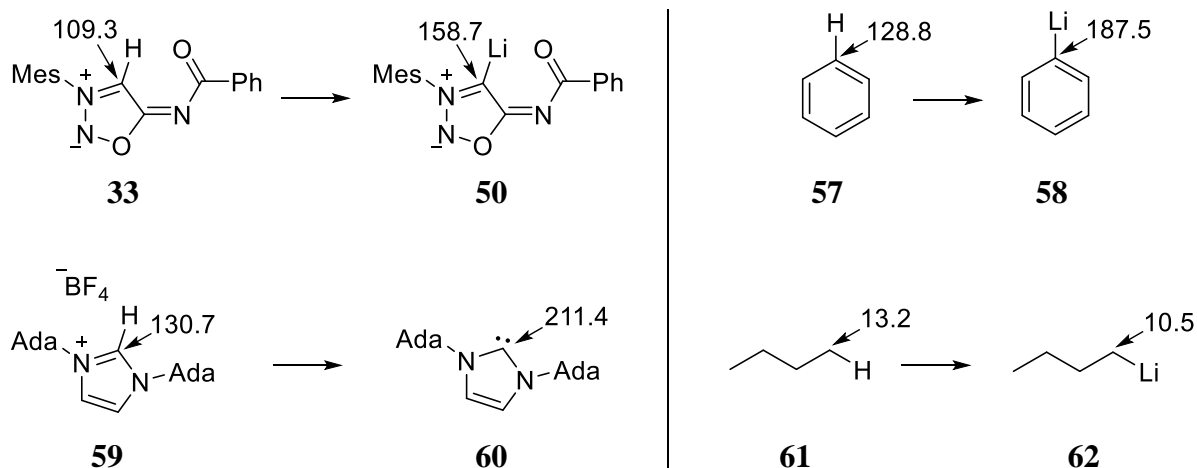
Tabelle 6: Relevante ^{13}C -NMR-Verschiebungen (in ppm) der deprotonierten Sydnonimine in THF- d_8 .

Die Änderung der ^{13}C -NMR-Verschiebung des deprotonierten Kohlenstoffatoms ist besonders aussagekräftig für die Bildung der Carbene und von Organolithiumverbindungen. Bei Sydnoniminen beträgt diese Tieffeldverschiebungsänderung ca. 50 ppm (**Tabelle 6**).

Mit der Bildung des *N*-heterocyclischen Carbens geht eine Erhöhung der σ -Elektronendichte und des nucleophilen Charakters des Systems einher. Dies lässt eine erhöhte Abschirmung mit Hochfeldverschiebung im NMR vermuten.

Während dieses Verhalten für alkyllische Organolithiumverbindungen zutreffend ist (z. B. *n*-BuLi **62**), kann durch die Betrachtung der Beiträge zur Abschirmungskonstante σ_i erklärt werden, warum konjugierte π -Elektronensysteme trotz steigender Nucleophilie bei der Anionenbildung eine Tieffeldverschiebung im ^{13}C -NMR zeigen (**Schema 32**).

Es folgt eine Auswahl von ^{13}C -NMR-Verschiebungen ausgewählter deprotonierter Verbindungen und deren entsprechenden Vorläufern:



Schema 32: ¹³C-NMR-Verschiebungen (in ppm) von Sydnonimin **33**, Li-Sydnonimin **50**, Benzol **57**^[152], Phenyllithium **58**^[153], Imidazol **59**^[154], Imidazol-NHC **60** (in Benzol-*d*₆)^[154], Butan **61** (in CDCl₃)^[155] und *n*-BuLi **62**^[156] in THF-*d*₈.

Ströme in der Elektronenhülle induzieren gemäß der LENZ'SCHEN Regel ein Magnetfeld, welches dem angelegten Magnetfeld B_0 entgegenwirkt und dadurch zur Abschirmung des Kerns führt. Somit sind die elektronischen Verhältnisse maßgeblich für die Resonanzfrequenz des entsprechenden Atomkerns verantwortlich.^[157,158] **Gleichung 1** zeigt den Einfluss der Abschirmungskonstante σ auf die Resonanzfrequenz des Kerns, während **Gleichung 2** aufführt, aus welchen Termen sich die Abschirmungskonstante zusammensetzt.^[158]

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 \cdot (1 - \sigma_i)$$

Gleichung 1: ν_i : Resonanzfrequenz des Kerns i . γ : gyromagnetisches Verhältnis. B_0 : angelegte magnetische Flussdichte. σ_i : Abschirmungskonstante des Kerns i .

$$\sigma_i = \sigma_i^{dia} + \sigma_i^{para} + \sum_{i,j} \sigma_j$$

Gleichung 2: Terme der Abschirmungskonstante σ_i .

Zur Erklärung der Tieffeldverschiebung von NHCs sind hauptsächlich der diamagnetische (σ_i^{dia}) und der paramagnetische (σ_i^{para}) Abschirmungsterm aus **Gleichung 2** relevant. Der dritte Abschirmungsterm stellt die Summe der Beiträge von intra- und interatomaren Strömen durch andere Atome dar (Lösungsmiteleinflüsse, Anisotropie durch Nachbargruppen, Ringstromeffekte, elektrische Effekte).

Der diamagnetische Abschirmungsterm wird maßgeblich durch die Elektronendichte am Kernort beeinflusst. Induktive und mesomere Effekte bewirken Abschirmung (erhöhte Ladungsdichte) und Entschirmung (verringerte Ladungsdichte) des Atomkerns.

Beim paramagnetischen Abschirmungsterm hingegen wird die Konsequenz aus der Verzerrung der Symmetrie der Ladungsverteilung formuliert. Dieser Term besitzt ein entgegengesetztes Vorzeichen zum diamagnetischen Abschirmungsterm und bewirkt somit eine Erniedrigung der Abschirmungskonstante.

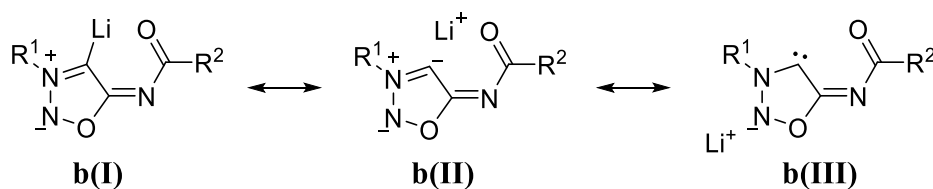
In **Gleichung 3** wird der reziproke Zusammenhang der paramagnetischen Abschirmungskonstante mit der Zeemann-Energie und dem Abstand der Elektronen zum Atomkern gezeigt. Die Entschirmung beim H/Li-Austausch kann bei konjugierten Systemen nun durch das stärker induzierte Magnetfeld in der molekularen Ebene der Kohlenstoff-Lithium-Bindung beschrieben werden. Dies gilt auch für das freie Carben.

Zum einen ist der Abstand der Elektronen zum Kern bei der C-Li-Bindung im Vergleich zur C-H-Bindung größer, zum anderen wird die Zeemann-Energie erniedrigt. Dies führt zur Vergrößerung der paramagnetischen Abschirmkonstante und somit maßgeblich zur beobachteten Tieffeldverschiebung.^[157]

$$\sigma_i^{para} \propto \frac{1}{\Delta E} \cdot \frac{1}{R^3}$$

Gleichung 3: ΔE : Zeeman-Energie. R: Abstand der Elektronen zum Kern.

Da Sydnonimine anionische *N*-heterocyclische Carbene bilden, ist weiterhin die Rolle des Gegenions von großem Interesse. In **Schema 33** sind mögliche Lokalisierungen und Bindungsverhältnisse des Kations gezeigt.



Schema 33: Strukturelle Anordnungen des Kations beim anionischen *N*-heterocyclischen Sydnonimincarben.

Struktur **b(I)** impliziert dabei einen kovalenten Bindungscharakter zwischen dem Lithiumatom und Carbenzentrum, während **b(II)** und **b(III)** ionische Strukturen darstellen.

Zur näheren Untersuchung des Bindungscharakters werden Deprotonierungsreaktionen mit Kaliumsalzen durchgeführt, da Kaliumionen im Gegensatz zu Lithiumionen einen eindeutigen

ionischen Charakter besitzen.

Sowohl bei der Deprotonierung durch KHMDS als auch durch LHMDs mit anschließender Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat zum K/Li-Austausch ist eine vollständige Zersetzung im NMR-Spektrum zu erkennen. Dies legt nahe, dass ein hoher ionischer Charakter des freien Carbens (siehe **b(II)** und **b(III)**) bei Raumtemperatur nicht stabil und der kovalente Bindungscharakter des Lithiumkations zur Stabilisierung dringend notwendig ist.

Zur Überprüfung dieser These werden ^7Li -NMR-Spektren aufgenommen. Dabei lässt sich der steigende kovalente Bindungscharakter der Kohlenstoff-Lithium-Bindung über Verschiebungen der Signale ins Tieffeld abschätzen.^[159] In **Abbildung 9** sind die gemessenen NMR-Spektren vor der Deprotonierung von Sydnonimin **51** und LHMDs gezeigt. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur in deuteriertem THF mit einer externen LiBr-Referenzierung.

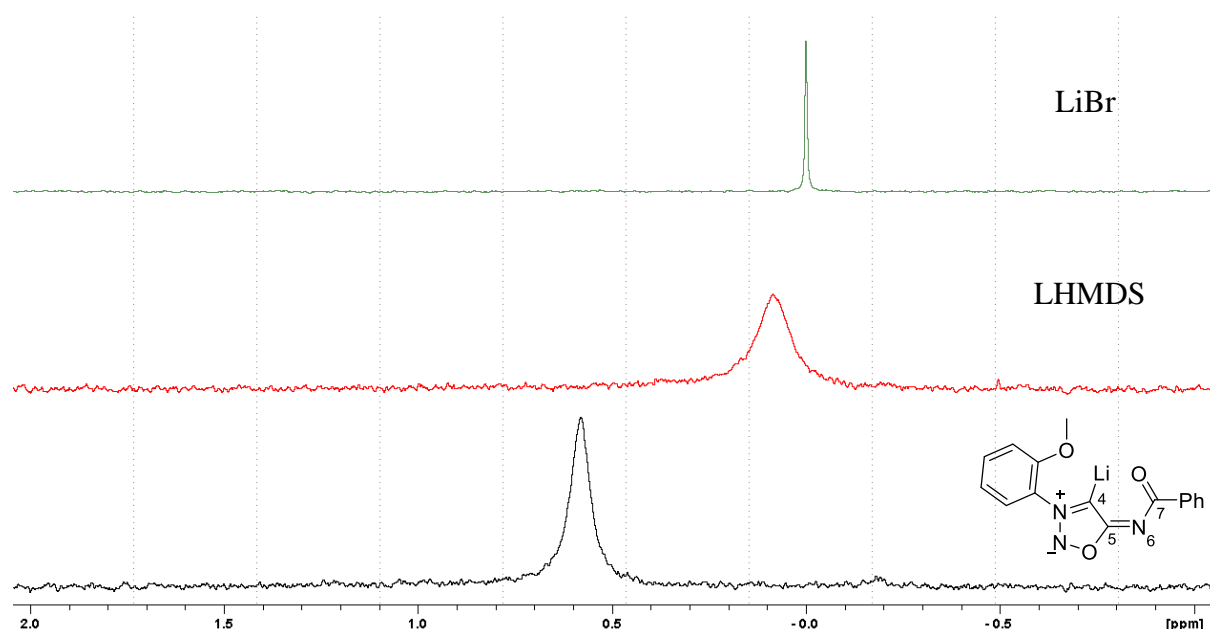


Abbildung 9: ^7Li -NMR-Spektren von Li-Sydnonimin **51**, LHMDs **47**, und LiBr (Referenz) in $\text{THF-}d_8$.

#	^7Li
2-MeOPhSyd 51	+0.6
PhLi 58	+3.4 ^[153]
<i>n</i> -BuLi 62	+1.2 ^[160]
<i>t</i> -BuLi 63	+0.3 ^[161]
LHMDs 47	+0.1
LiAlH_4 64	-0.2 ^[162]

Tabelle 7: ^7Li -NMR-Verschiebungen (in ppm) zur Abschätzung des kovalenten Bindungscharakters. Die Messungen dieser Arbeit sowie die Literaturwerte sind in $\text{THF-}d_8$ durchgeführt.

Der Vergleich der ^7Li -NMR-Verschiebungen aus der Literatur und mit den Werten der durchgeführten Messungen (**Tabelle 7**) zeigt, dass der kovalente Bindungscharakter der Sydnonimin-Lithiumaddukte zwischen denen des *n*-BuLi's und des *t*-BuLi's einzuordnen ist. Das LHMDs weist mit einer Verschiebung von 0.1 ppm hingegen auf eine höhere Polarisierung der Stickstoff-Lithium-Bindung hin. Es kann also bestätigt werden, dass die Rolle des Lithiumatoms für die Stabilisierung der Sydnonimincarbene von entscheidender Bedeutung ist. Anhand der mittels DFT-Rechnungen bestimmten und in **Abbildung 10** gezeigten Molekülorbitale kann weiterhin beobachtet werden, dass die Lage des HOMOs beim freien Carben und beim Lithiumaddukt vergleichbar in der π -Ebene lokalisiert ist. Das HOMO-1 hingegen ist in der σ -Ebene lokalisiert. Das freie Carben zeigt dabei einen großen Atomorbitalkoeffizienten des σ -Elektronenpaars am C4-Kohlenstoffatom. Beim Lithium-Addukt ist der AO-Koeffizient am Carbenzentrum wesentlich kleiner und das HOMO-1 ist zusätzlich in der planaren Bindungsebene am N6-Stickstoff- und am O7-Sauerstoffatom lokalisiert. Die Berechnungen zeigen die Lage des Lithiumions zwischen dem Carbenzentrum und dem Carbonylkohlenstoffatom. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Erkenntnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

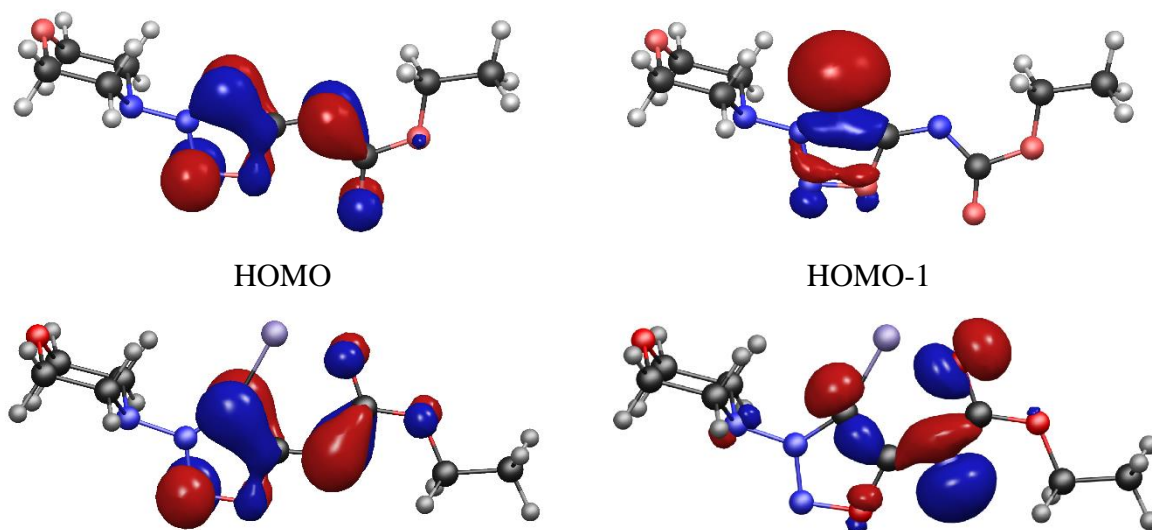
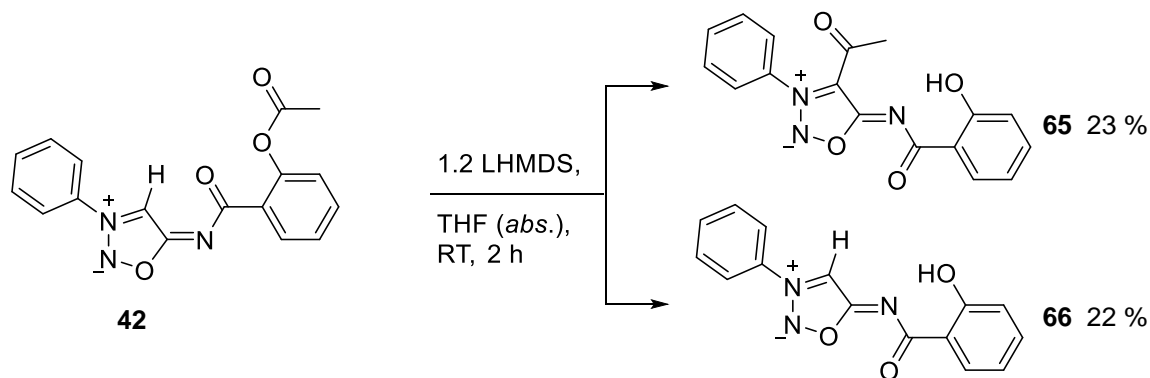


Abbildung 10: Molekülorbitale des deprotonierten Sydnonimins **56** ohne (oben) und mit (unten) Lithiumatom.

Neben Deprotonierungen in NMR-Versuchen wird weiterhin eine Deprotonierung von N6-(*o*-Acetoxybenzoyl)-N3-phenyl-sydnonimin (**42**) unter Schlenkbedingungen als Reaktionsansatz durchgeführt (**Schema 34**). Dabei können zwei Produkte säulen-chromatographisch isoliert werden. Zum einen kann eine Wanderung der Acylgruppe analog

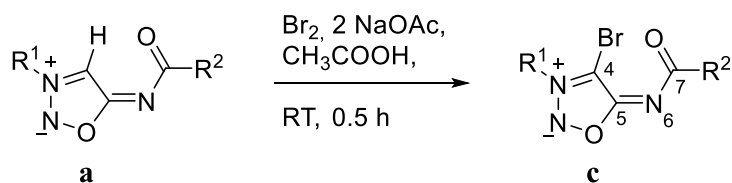
zur BAKER-VENKATARAMAN-Umlagerung^[163] zum 4-Acylsydnonimin **65** beobachtet werden. Zum anderen hat eine Verseifung der Acylgruppe zum *o*-Hydroxybenzoylsydnonimin **66** stattgefunden. Da es sich bei LHMDs um eine nicht-nucleophile Base handelt, wird vermutet, dass die Verseifung bei der wässrigen Aufarbeitung durch Bildung von LiOH eingetreten ist. Auch denkbar ist ein intermolekularer Mechanismus zur Wanderung der Acylgruppe.



Schema 34: Deprotonierung des Salicylsydnonimins **42**.

2.3 Bromierung

Bei der Bromierung von Sydnoniminen wird analog zur elektrophilen aromatischen Substitution (S_EAr) mit elementarem Brom in einem Eisessig-Natriumacetat-Puffer gearbeitet (**Schema 35**). Das C4-Kohlenstoffatom der Sydnonimine stellt dabei die aktivste Position dar. Eine Bromierung der weiteren aromatischen Substituenten wird nicht beobachtet.



Schema 35: Bromierung von Sydnoniminen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum im Wesentlichen eine Hochfeldverschiebung der C4- und C5-Kohlenstoffverschiebungen verglichen mit den Sydnoniminen (**a**) (**Tabelle 8**). Dies kann auf den Schweratomeffekt des Bromatoms zurückgeführt werden, welcher den -I-Effekt des Halogens überwiegt.

R ¹	R ²	# (c)	Ausbeute	C4 (c)	C5 (c)	C4 (a)	C5 (a)
4-BrPh	Ph	67	94	93.2	165.6	104.3	174.6
Mes	Ph	68	93	93.8	165.7	108.3	147.7
2-MeOPh	Ph	69	96	95.2	165.8	108.9	174.3
4-CF ₃ Ph	Ph	70	97	92.7	165.4	104.6	174.6
4-ClPh	Ph	71	92	92.5	165.5	104.3	174.5
Morph	OEt	72	73	87.4	165.1	99.0	174.2

Tabelle 8: Ausbeuten (in %) und Vergleich der relevanten ¹³C-NMR-Verschiebungen (in ppm) in CDCl₃ der Bromierungsreaktionen.

Der direkte Vergleich der Röntgenstrukturanalysen des Sydnonimins **34** (**Abbildung 4**) und des 4-Bromsydnonimins **69** (**Abbildung 11**) zeigt keine markanten Veränderungen der Bindungslängen. Eine Torsionsänderung zwischen dem planaren Oxadiazol- und dem Iminobenzoylfragment kann jedoch beobachtet werden. Zu erklären ist die Änderung des C4-C5-N6-C7-Torsionswinkels von -1.8 ° zu 35.2 ° durch die Coulomb-Abstoßung der freien Elektronen des Carbonylsauerstoffatoms und des Bromatoms.

Während die *E/Z*-Isomerie von Iminen eine erhöhte Rotationsbarriere durch die Wechselwirkungen der p_z-Orbitale aufweist, kann durch die hohe Konjugation des Sydnoniminsystems der Doppelbindungscharakter herabgesetzt werden. Dies ermöglicht Änderungen der Torsionswinkel zwischen den Molekülfragmenten, um sterische und elektronische Wechselwirkungen auszugleichen.

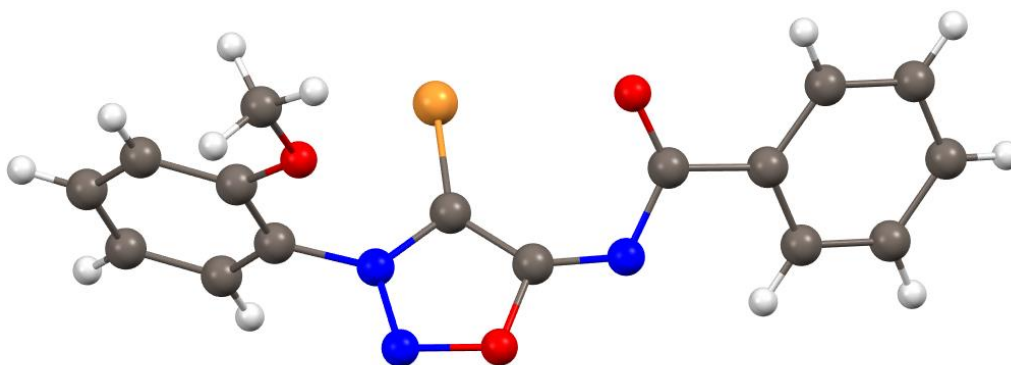
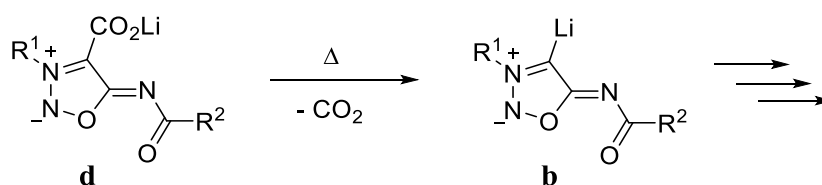


Abbildung 11: Röntgenstrukturanalyse des 4-Bromsydnonimins **69**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 242): O1-C5: 138.2(2), O1-N2: 137.2(2), N2-N3: 130.8(2), N3-C4: 135.0(3), C4-C5: 139.3(3), C5-N6: 130.8(3), N6-C7: 136.6(3), C7-O7: 123.7(3), C4-Br: 184.7(2) pm.

Die 4-Bromsydnonimine können genutzt werden, um mittels oxidativer Addition Übergangsmetallkomplexe zu synthetisieren (s. Abschnitt 2.5.1).

2.4 Carboxylierung

Bisher wird nur die Erzeugung der Sydnonimin-Lithiumaddukte **b** durch Deprotonierung mittels Lithiumbasen betrachtet. Als ebenso relevant erscheint die Darstellung durch Decarboxylierung der entsprechenden Lithiumcarboxylate **d** (Schema 36). Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das Carben *in situ* weiterreagieren kann und auf den Einsatz einer Base verzichtet werden kann. Auf diese Weise kann sowohl die Menge an Reaktanden im Reaktionssatz verringert als auch die Möglichkeit von Nebenreaktionen der Base mit anderen Reagenzien unterdrückt werden.

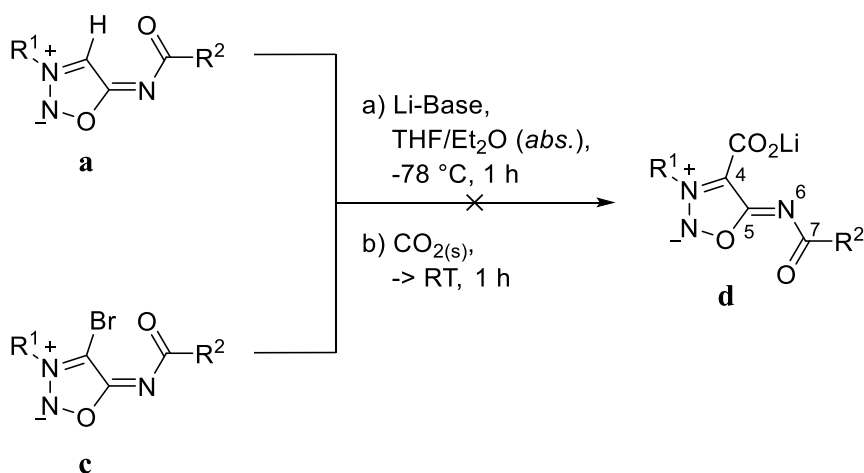


Schema 36: Erzeugung der Sydnonimincarbene durch Decarboxylierung.

Die Herstellung der Lithiumcarboxylate **d** wiederum kann sowohl durch Deprotonierung der Sydnonimine **a** (**34** und **1**) als auch durch die Debromierung der Bromsydnonimine **c** (**69** und **72**) erfolgen. Die Reaktionen werden jeweils sowohl mit LHMDs als auch mit *n*-BuLi als Base durchgeführt. Alle Reaktionsansätze werden mit THF (*abs.*) und mit Et₂O (*abs.*) bei -78 °C sowie -50 °C realisiert. Nach Zugabe der Base wird für 1 h gerührt und anschließend Kohlenstoffdioxid als Feststoff hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wird mittels eines Stickstoffstroms bis zur Trockene abgedampft. Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser aufgenommen und mit Toluol, Chloroform und Ethylacetat extrahiert.

Sowohl in der organischen als auch in der wässrigen Phase können keine carboxylierten Reaktionsprodukte identifiziert werden. Alle erhaltenen Produkte zeigen das Protonensignal der C4-Position im ¹H-NMR-Spektrum. Die Hauptprodukte sind dabei grundsätzlich wasserlösliche Sydnoniminsalze, die als Carbonat- und Hydrogencarbonat-Addukte vermutet werden.

Da die Reaktionsprodukte der Reaktionen mit Bromsydnonimininen ebenfalls in C4-Position protonentragend sind, kann daraus geschlossen werden, dass die Carbenbildung erfolgreich ist, jedoch keine Reaktion mit CO₂ stattfindet.



Schema 37: Carboxylierung von Sydnoniminen.

Im Gegensatz zu den Sydnoniminen ist die Carboxylierung der Sydnone am C4-Kohlenstoffatom bei vergleichbaren Bedingungen erfolgreich.^[102,104] Dies legt die Vermutung nahe, dass die freie Valenz des N6-Stickstoffatoms oder die Acylgruppe Grund für das Scheitern der Carboxylierung sein kann. Bei der Aufarbeitung kann dann Lithiumhydroxid mit Kohlenstoffdioxid zum Carbonat (bzw. Hydrogencarbonat) reagieren.

2.5 Übergangsmetallkomplexe und Bor-Addukte

N-Heterocyclische Carbene sind in der Lage, als Liganden für Übergangsmetalle zu dienen. Die Rolle der Sydnonimine als anionischer Ligand soll in diesem Abschnitt behandelt werden. Die Stabilität, röntgenkristallographische Einkristallmessungen sowie spektroskopische Daten der Komplexe sollen helfen, die Eigenschaften der Sydnonimincarbene näher zu charakterisieren. Weiterhin werden Reaktionen mit dem Halbmetall Bor zu neuen Bor-Addukten realisiert.

2.5.1 Palladium

Für die Synthese von Palladiumkomplexen werden zwei Methoden herangezogen. Dies ist zum einen die oxidative Addition, ausgehend von 4-Bromsydnoniminen mit $\text{Pd(0)(PPh}_3)_4$ nach KALININ^[164] (**Schema 38**), und zum anderen die Reaktion der Sydnonimincarbene mit $\text{Pd(II)Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (**Schema 41**).

Bei der oxidativen Additionsreaktion kann häufig beobachtet werden, dass ein gelber Feststoff aus der Reaktionslösung ausfällt, der filtriert und mit THF gewaschen wird. Ist dies nicht der

Fall, wird säulenchromatographisch aufgereinigt.



Schema 38: Synthese von Pd(II)-Komplexen durch oxidative Addition aus Pd(0)-Komplexen.

Die in **Schema 38** gezeigte Reaktion verläuft je nach eingesetztem Sydnonimin individuell und erfordert großen analytischen Aufwand zur Charakterisierung des Reaktionsverlaufs. Die erhaltenen Produkte sollen nun näher erläutert werden.

Ausgehend von der 2-Methoxyphenylgruppe als *N3*-Substituent kann der *trans*-Palladiumkomplex **73** als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 67 % erhalten werden. Der Komplex wird röntgenkristallographisch untersucht (**Abbildung 12**).

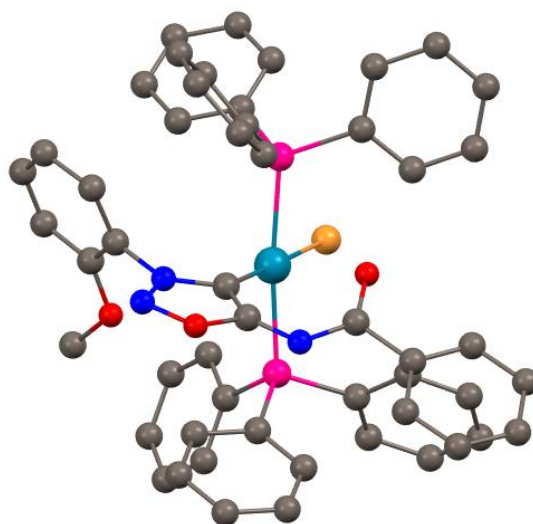
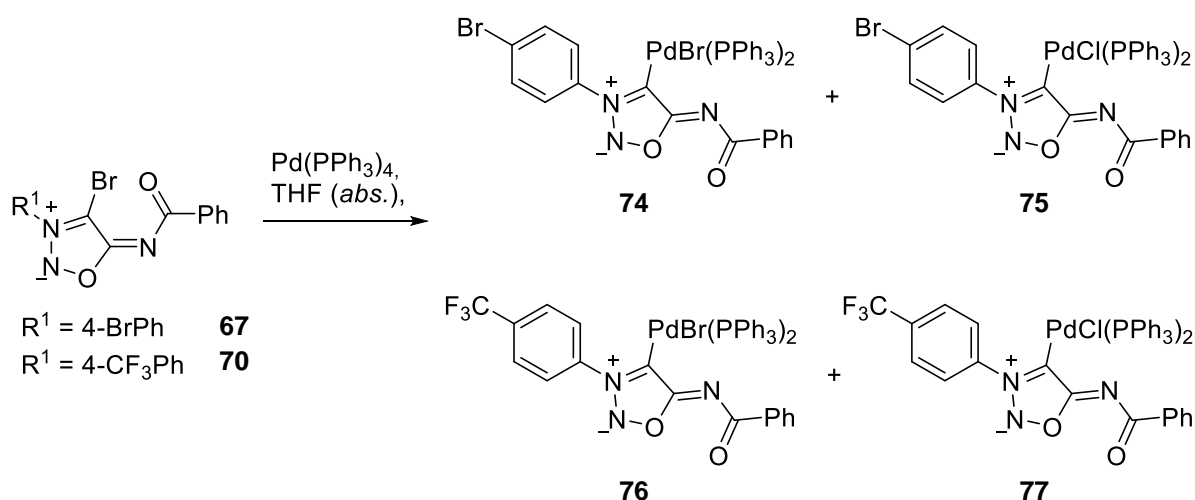


Abbildung 12: Röntgenstrukturanalyse des Brompalladiumkomplexes **73**.

Beim Einsatz der Bromsydnonimine mit 4-Bromphenyl- und 4-Trifluormethylphenylsubstituenten (**67** und **70**) wird beobachtet, dass teilweise ein Halogenaustausch stattfindet. Zusätzlich zum Palladiumkomplex mit Bromid-Liganden enthalten die Fraktionen den Palladiumkomplex mit Chlorid-Liganden (**Schema 39**). Das Verhältnis des Komplexbesatzes liegt reproduzierbar bei ca. 3:1 - Br:Cl (bestimmt durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie).



Schema 39: Übersicht der Produktgemische bei der oxidativen Addition von Sydnoniminen mit elektronenziehenden Substituenten.

Der Nachweis der Mischfraktion erfolgt zunächst röntgenkristallographisch (**Abbildung 13**). Die Messung der Kristalle des Komplexes **76** zeigt zusätzlich den Komplex **77** (Verhältnis: 3:1 - Br:Cl).

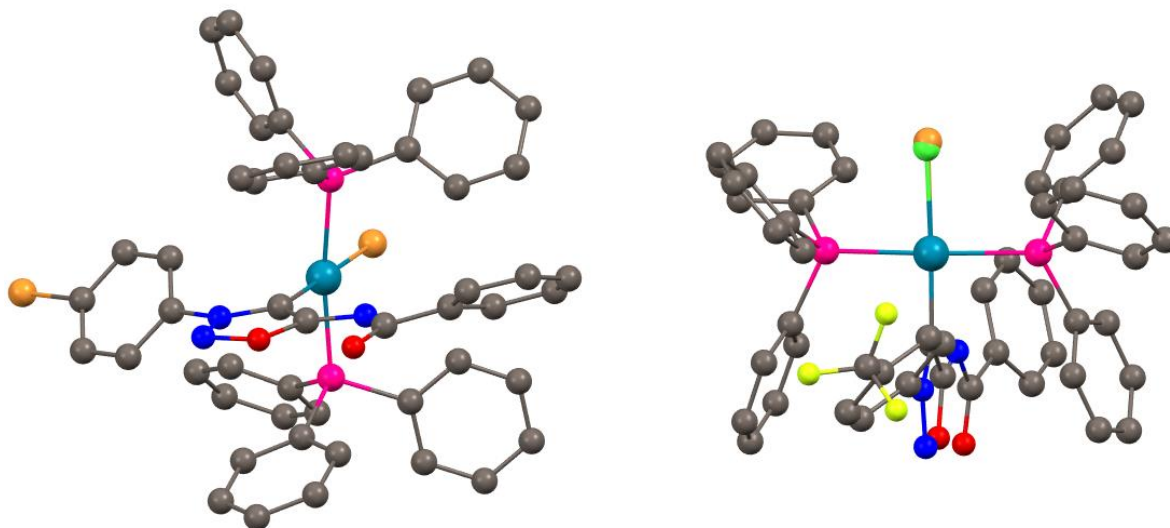


Abbildung 13: Röntgenstrukturanalyse des Brompalladiumkomplexes **74** (links) und der Palladiumkomplexmischfraktion **76 + 77** (rechts).

Ein weiteres Indiz lässt sich in den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren finden. In **Schema 41** wird die Synthese der Chlorpalladiumkomplexe gezeigt. Die NMR-Signale der Chlorpalladiumkomplexe **f** unterscheiden sich eindeutig von denen der Brompalladiumkomplexe **e**. Die Spektren der Mischfraktion können dann mit den sauberen

Spektren der Chlorpalladiumkomplexe verglichen werden. Besonders relevant sind hierbei die ^{31}P -NMR-Spektren, da diese nicht nur den Signalvergleich, sondern auch das Mischverhältnis durch Integration anzeigen.

Die Bildung der Mischfraktionen aus Brom- und Chlorkomplexen kann weiterhin durch hochaufgelöste ESI-Massenspektren bestätigt werden, in denen jeweils die Hochmassen beider Produkte gefunden werden kann.

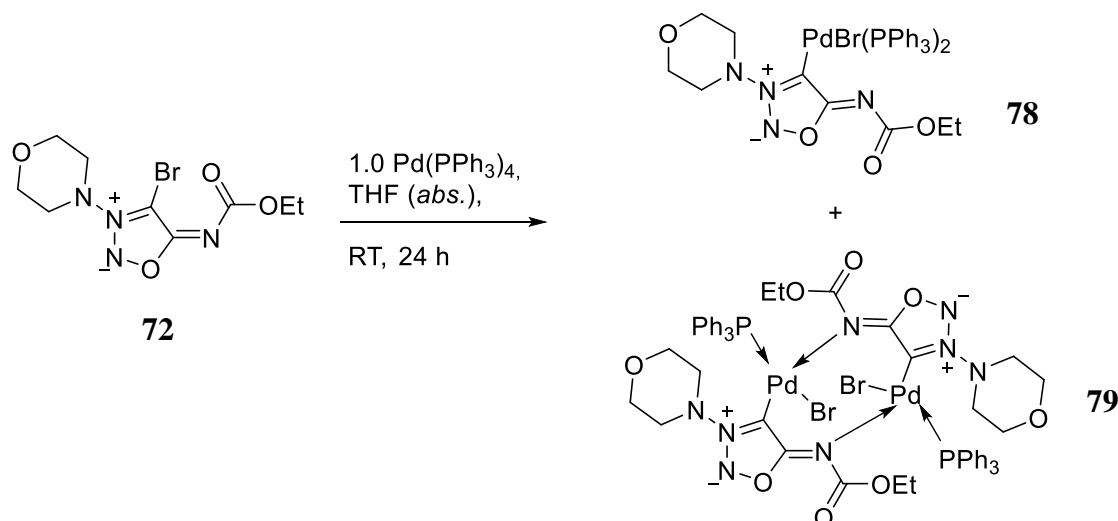
Zu klären ist nun die Quelle der Chloridionen. Die 4-Bromsydnonimine (**c**) zeigen keine Hinweise auf das Vorhandensein von 4-Chlorsydnoniminen. Die säulenchromatographische Aufreinigung der Edukte impliziert die Abwesenheit von chlorhaltigen, anorganischen Verschmutzungen. Weiterhin werden die Reaktionen mit Edukten aus verschiedenen Syntheseansätzen und mit verschiedenen Chargen des $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ durchgeführt, welche reproduzierbare Ergebnisse liefern. Zwar werden Chloroform und DCM als Lösungsmittel bei der Aufarbeitung genutzt, dennoch erklärt das nicht, warum das Br:Cl-Verhältnis reproduzierbar bei 3:1 liegt und dass dieses Reaktionsverhalten ausschließlich bei elektronenziehenden Substituenten in *N3*-Position auftritt.

Obwohl die Quelle der Chlor-Mischfraktion ungeklärt bleibt, wird vermutet, dass die elektronenziehenden Substituenten am Sydnonimin zu einer Abnahme der σ -Donizität des Carbens führen und das Palladiumzentralatom dadurch für einen Angriff von Chloridionen zugänglicher wird.

Ausgehend vom 4-Brommolsidomin **72** kann eine weitere Abweichung bei der Palladiumkomplexbildung beobachtet werden. Neben der Bildung des erwarteten Produkts **78** kann eine Dimerisierung identifiziert werden (**Schema 40**). Die Reaktionsbedingungen sind dabei ausschlaggebend für die Zusammensetzung des Produktgemisches.

Wird die Reaktion bei Raumtemperatur in THF (*abs.*) durchgeführt, entsteht ein Niederschlag, der aus einem 1:1-Produktgemisch (bestimmt durch ^{31}P -NMR-Signale) aus dem monomeren und dem dimeren Palladiumkomplex besteht. THF-Moleküle koordinieren dabei ebenfalls an die Palladiumkomplexe. Auch nach mehrtägigem Trocknen im Feinvakuum kann THF im NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Wird die Reaktion mit Dioxan (*abs.*) als Lösungsmittel wiederholt, muss die Reaktionslösung säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Als Hauptprodukt wird hier das Monomer **78** erhalten (81 % Ausbeute). Dennoch kann das Dimer **79** mit einem Anteil von ca. 10 % im Produktgemisch vorgefunden werden.



Schema 40: Produktgemisch der Molsidomin-Palladiumkomplexe **78** und **79**.

Die Identifizierung der dimeren Struktur erfolgt röntgenkristallographisch und NMR-spektroskopisch. Vorweggenommen sei hierfür der Palladiumkomplex **82** in **Abbildung 15** (Seite 48), bei dem Molsidomin im Basischen mit $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ umgesetzt wird. Die Produktbildung ist vergleichbar und die erhaltene Röntgenstrukturanalyse kann folglich auch hier zur Strukturaufklärung verwendet werden. Die Synthese und die Struktureigenschaften des Palladiumkomplexes **82** sollen jedoch später diskutiert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Phenyl- und Morpholinylprotonen eine Signalverbreiterung. Auffällig sind die CH_2 -Protonensignale des Dimers, da hier eine Signalaufspaltung mit geminaler Kopplung zu beobachten ist (**Abbildung 14**). Dies hängt mit der räumlichen Anordnung bei der Dimerisierung zusammen. Der monomere Palladiumkomplex **78** zeigt für den Ethoxyrest die zu erwartende Quartett- und Triplettaufspaltung.

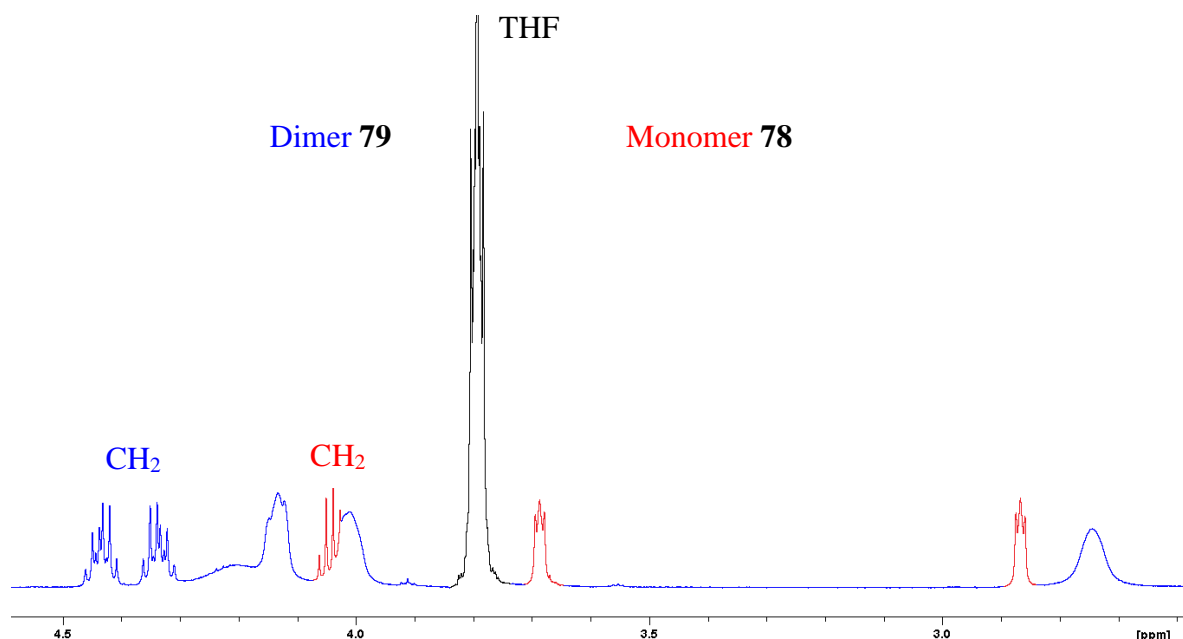
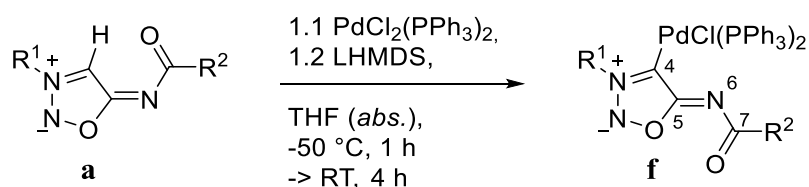


Abbildung 14: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des Produktgemisches aus **78** (rot) und **79** (blau).

Dass die Dimerisierung nur bei Molsidomim (**1**) und nicht bei anderen Sydnoniminen zu beobachten ist, kann mit der erhöhten Nucleophilie des *N*6-Stickstoffatoms des Molsidomins in Verbindung gebracht werden. So kann ein Triphenylphosphin-Ligand verdrängt werden, um das Metallzentrum elektronisch weiter zu stabilisieren. Auch denkbar sind sterisch unterschiedliche Einflüsse der Ethoxy- und Phenylreste. Die Nucleophilie der *N*6-Stickstoffatome soll in Abschnitt 2.7 näher erläutert werden.

Neben der oxidativen Addition von Bromsydnoniminen mit Pd(0)-Komplexen können Abfangreaktionen der deprotonierten Sydnonimine mit Pd(II)-Eduktkomplexen direkt zu den gewünschten Palladiumkomplexen führen (**Schema 41**). Die Aufarbeitung der Komplexe erfolgt säulenchromatographisch.



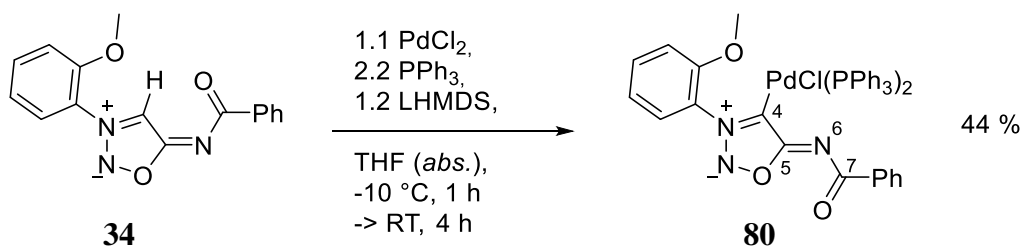
Schema 41: Synthese von Palladiumkomplexen **f** aus Sydnonimin-NHCs mit Pd(II)-Komplexen.

Die Ausbeuten der entsprechenden Komplexe werden in **Tabelle 9** aufgeführt:

R¹	R²	# (e)	Ausbeute
4-BrPh	Ph	75	26
2-MeOPh	Ph	80	54
4-CF ₃ Ph	Ph	77	55
Morph	OEt	81	70

Tabelle 9: Ausbeutenübersicht (in %) der Synthese von Palladiumkomplexen durch Sydnonimin-NHCs.

Als zusätzliche Synthesemethode von Sydnoniminpalladiumkomplexen wird der Einsatz von Palladium(II)-chlorid und Triphenylphosphin untersucht (**Schema 42**). Die Verwendung von Metallhalogeniden zeigt sich als vorteilhaft, da sie zugänglicher und günstiger sind als Übergangsmetallkomplexe mit Phosphinliganden. Nachteilig ist jedoch die schlechte Löslichkeit der Metallsalze in organischen Lösungsmitteln. Organophosphinliganden tragen wesentlich zur Verbesserung der Löslichkeit bei. Dies muss bei der Reaktionsführung berücksichtigt werden.



Schema 42: Reaktion von Sydnonimin-NHCs mit PdCl₂.

Die Chlorpalladiumkomplexe **f** können mit moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert werden. Anders als bei den Brompalladiumkomplexen **e** wird bei der Reaktion nur eine Verbindung als Hauptprodukt erhalten. Lediglich Molsidomin stellt hier die Ausnahme dar. Während bei der Verwendung von LHMDS als Base nur Spuren einer Dimerisierung auftreten, wird bei der Verwendung von *n*-BuLi (15%ig in Hexan) bei -78 °C ausschließlich der dimere Palladiumkomplex **82** erhalten (**Abbildung 15**).

Weiterhin ist eine Dimerisierung über die Zeit beobachtbar. Beim Versuch, Kristalle des monomeren Palladiumkomplexes **81** durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Chloroform zu erhalten, kristallisiert stattdessen das Dimer **82** aus.

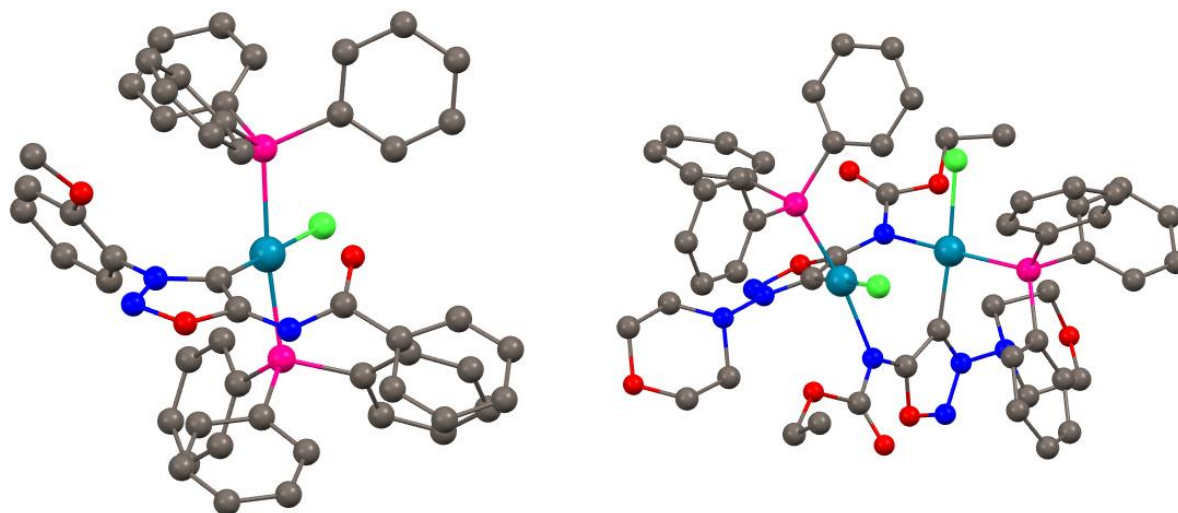


Abbildung 15: Röntgenstrukturanalyse des Palladiumkomplexes **80** und des dimeren Palladiumkomplexes **82**^d.

Die röntgenkristallographische Untersuchung zeigt quadratisch-planare Palladiumzentralatome, die in der dimeren Struktur einen Achtring mit den Sydnoniminliganden ausbilden. Dieser Achtring ist mittig nahezu rechtwinklig geknickt.

Alle vermessenen Kristalle der Sydnoniminpalladiumkomplexe zeigen Palladiumzentralatome mit einer quadratisch-planaren Anordnung. Diese sind diamagnetische low-spin Komplexe mit großer Ligandenfeldaufspaltung, die für die stabilen 16-Elektronenkomplexe des Palladiums üblich sind.^[165] Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital bleibt dabei unbesetzt und kann, je nach sterischer Hinderung innerhalb des Moleküls, mit den freien Elektronen der Carbonylgruppe wechselwirken.

Der NMR-spektroskopische Vergleich ermöglicht es, den Einfluss des Halogens sowie der Substituenten der Sydnonimine abzuschätzen (**Tabelle 10**). Die Änderung der ^{13}C -NMR- und der ^{31}P -NMR-Verschiebungen bei der Gegenüberstellung der Brom- und Chlorpalladiumkomplexe scheint dabei gegensätzlich zu verlaufen.

R¹	R²	BrPd (e)			ClPd (f)		
		#	C4	³¹P	#	C4	³¹P
2-MeOPh	Ph	73	129.4	19.9	80	128.6	20.8
4-CF ₃ Ph	Ph	76	129.0	20.5	77	127.6	21.4
Morph	OEt	78	119.4	20.0	81	118.0	21.0

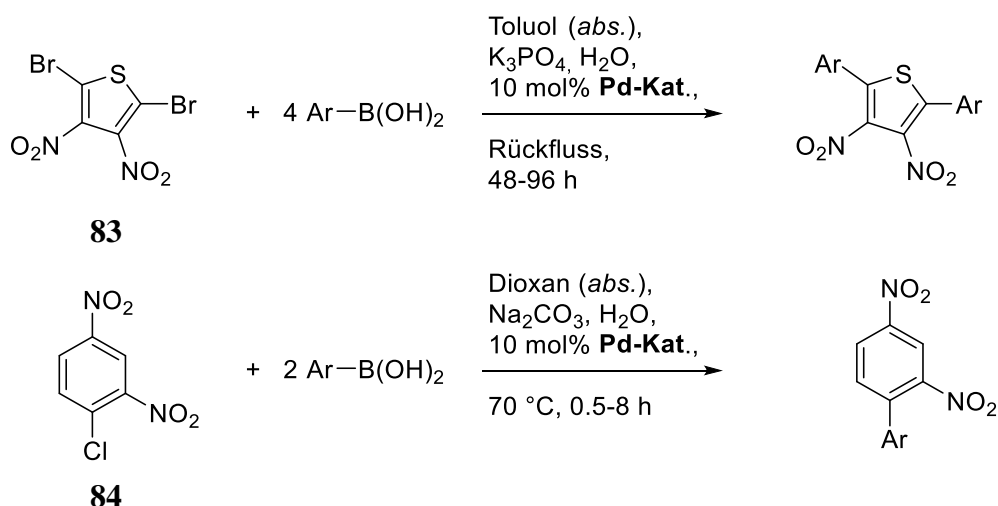
Tabelle 10: Vergleich NMR-spektroskopischer Daten (in ppm) von Brom- und Chlorpalladiumkomplexen.

^d Die vermessenen Kristalle sind von schlechter Qualität ($R = 0.09$), können jedoch zum Beweis der Dimerstruktur dienen.

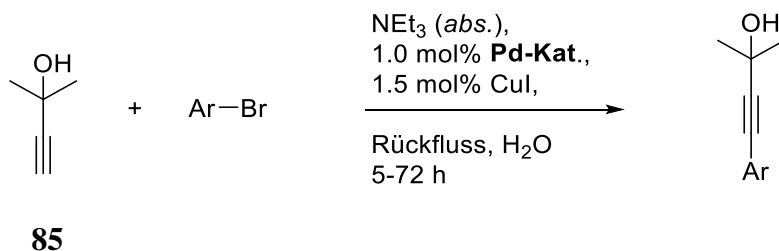
2.5.2 Katalyse von Kreuzkupplungsreaktionen

Palladiumkomplexe nehmen eine wichtige Rolle in der Katalyse von Kreuzkupplungsreaktionen ein. Besonders das Potenzial der Übergangsmetallkomplexe von *N*-heterocyclischen Carbenen zur Steigerung der katalytischen Aktivität sowie der Beeinflussung der selektiven Eigenschaften stellt ein wesentliches Forschungsinteresse dar.

Im Rahmen der Doktorarbeit von ANA-LUIZA LÜCKE^[103] am Institut für Organische Chemie der TU Clausthal werden Palladiumkomplexe der Sydnone weitreichend erforscht und hinsichtlich ihrer Anwendungen untersucht. Hierbei werden auch die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Sydnoniminpalladiumkomplexe von LÜCKE in SUZUKI-MIYAURA-^[83] und SONOGASHIRA-HAGIHARA^[84]-Kreuzkupplungsreaktionen untersucht (**Schema 43** und **Schema 44**).



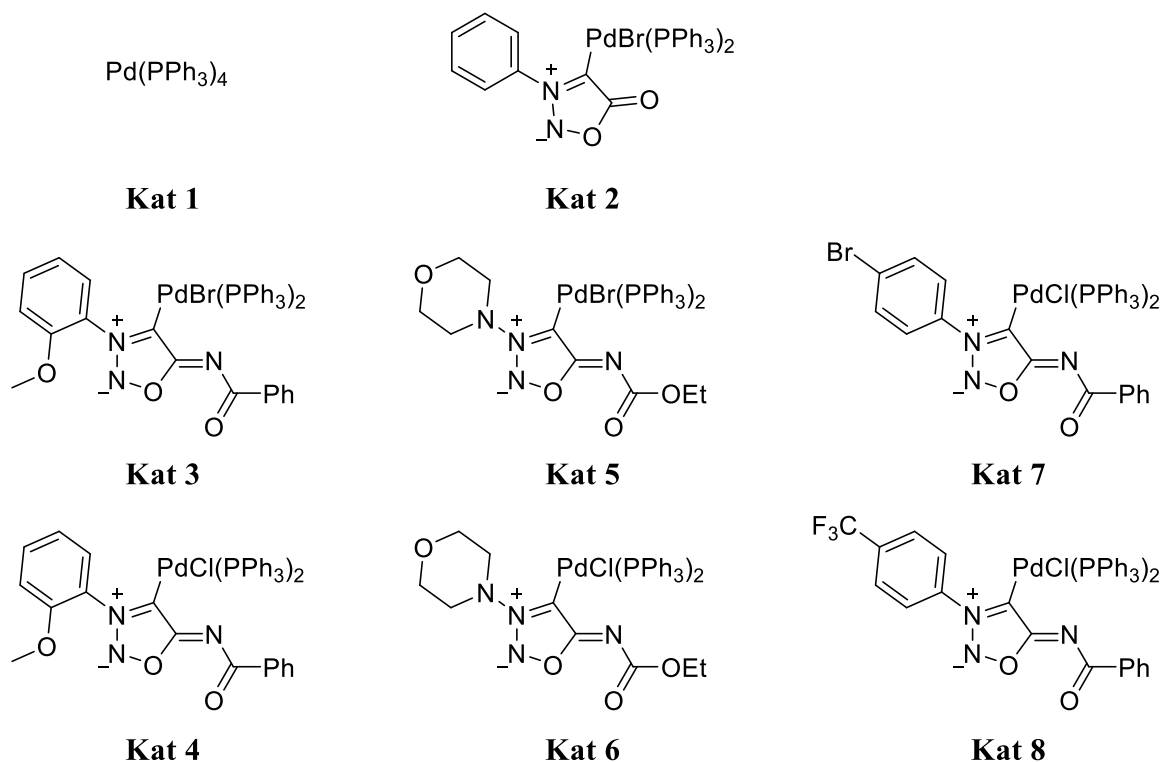
Schema 43: Reaktionsschema zur SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungsreaktion nach LÜCKE.



Schema 44: Reaktionsschema zur SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kreuzkupplungsreaktion nach LÜCKE.

Bei der Durchführung der Kreuzkupplungsreaktionen mit einer Vielzahl an Arylboronsäuren bzw. Arylbromiden mit den Palladiumkomplexen der Sydnonimine können gute Ausbeuten erzielt werden.^[103]

Die verwendeten Palladiumkomplexe sind in **Schema 45** aufgeführt:



Schema 45: Auflistung der genutzten Katalysatoren für SUZUKI-MIYAURO- und SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kreuzkupplungsreaktionen.

Im Vergleich zum *Tetrakis*(triphenylphosphin)-palladium (**Kat 1**) und dem Palladiumkomplex des *N*-Phenylsydnons (**Kat 2**) werden bei **Kat 3-8** erheblich längere Reaktionszeiten benötigt, um ähnliche Ausbeuten bei den katalysierten Reaktionen zu erhalten. Ausgehend vom Nitrothiopen **83** muss die Reaktionszeit der SUZUKI-MIYAURO-Kupplung von 48 h auf 72 h und ausgehend vom Nitrobenzol **84** von 0.5 h auf 8 h erhöht werden (**Schema 43**).

Bei der SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplung ist eine Erhöhung der Reaktionszeit von 5 h auf 48 h (vereinzelt sogar 72 h) nötig (**Schema 44**). Der Einsatz als Kreuzkupplungskatalysatoren erweist sich für die Sydnonimine somit als möglich, aber vergleichsweise ineffizient.

Interessant ist weiterhin, dass die Sydnoniminliganden mit elektronenziehenden Substituenten (**Kat 7** und **Kat 8**) nur geringe Ausbeuten bei der Kupplung mit Phenylboronsäure und keine Ausbeuten bei weiteren Arylboronsäuren liefern.

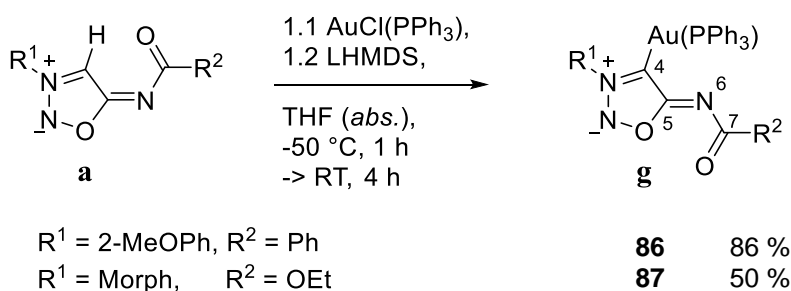
Der elektronische Einfluss der *N3*-Substituenten wirkt sich demnach weitreichend auf die katalytische Aktivität der Palladiumkomplexe aus. Bereits bei der Synthese dieser Komplexe zeigten sich Besonderheiten (vgl. **Schema 39** in Abschnitt 2.5.1).

Details zu Ausbeuten, Reaktionsführung und mechanistischen Betrachtungen der

Kreuzkupplungsreaktionen können der Doktorarbeit von LÜCKE entnommen werden.^[103]

2.5.3 Gold

Ausgehend von Triphenylphosphingoldchlorid können nun Sydnonimincarbene zur Herstellung neuartiger Gold(I)-Komplexe eingesetzt werden. In der Literatur werden NHC-Goldkomplexe grundsätzlich mit neutralen NHC-Liganden und Halogenen als anionische Liganden beschrieben. Dies wird z. B. von NOLAN^[166] anhand von Imidazol- und Triazolgoldkomplexen postuliert. Das Sydnonimin hingegen ist als anionischer Ligand an das Goldzentralatom gebunden (**Schema 46**). Die synthetisierten 14-Elektronenkomplexe (**g**) zeigen eine hohe Stabilität und können problemlos säulenchromatographisch aufgereinigt werden.



Schema 46: Synthese von Gold(I)-Komplexen.

Die röntgenkristallographische Analyse (**Abbildung 16**) zeigt einen Komplex mit einem linear koordinierten Zentralatom (C4-Au-P = 176.7 °). Interessant ist die Anordnung des Oxadiazolrings zum Benzamidrest. Diese stehen mit einem Torsionswinkel von 11.1 ° nahezu planar in einer Ebene, was Wechselwirkungen des Carbonylsauerstoffatoms mit dem Goldzentralatom ermöglicht. Der Abstand (O7-Au) beträgt 275.8 pm und liegt somit deutlich unter dem postulierten Sauerstoff-Gold-Van-der-Waals-Radius von 318 pm nach BOND^[167].

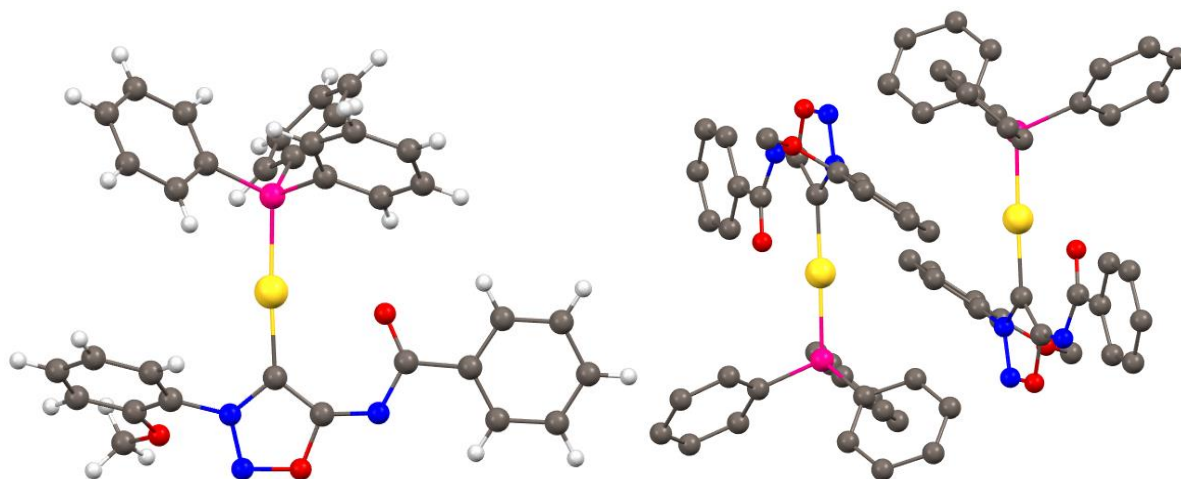


Abbildung 16: Röntgenstruktur des Sydnonimin-Goldkomplexes **86**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 289): O1-C5: 139.3(2), O1-N2: 136.4(2), N2-N3: 132.0(2), N3-C4: 136.7(3), C4-C5: 140.3(3), C5-N6: 132.6(3), N6-C7: 135.8(3), C7-O7: 123.4(3), C4-Au: 203.3(2), Au-P: 226.15(5), O7—Au: 275.8(1) pm.

Neben den gezeigten katalytischen Aktivitäten von NHC-Palladiumkomplexen zeigen auch NHC-Goldkomplexe weitreichende Katalyseanwendungen (z. B. Cycloisomerisierungen oder Hydrofunktionalisierungen von Alkinen, Alkenen und Allenen).^[86] Besonders das Reaktionsspektrum von Alkinen wird durch Goldkatalyse erheblich erweitert.^[80]

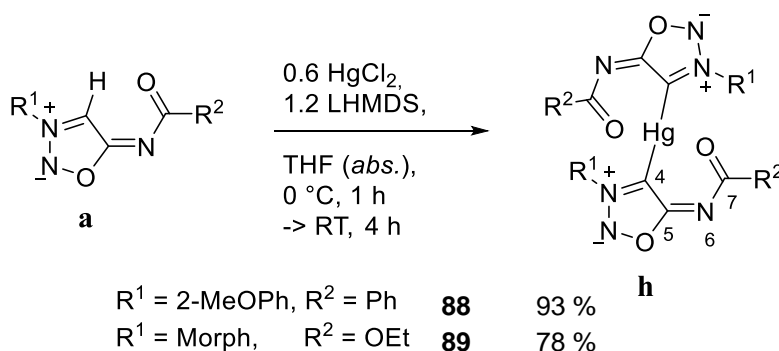
Die Vorteile von Gold(I)-Komplexen in der Katalyse sind die vergleichsweise gute Luft- und Feuchtigkeitsstabilität sowie niedrige Toxizität gegenüber anderen π -aciden Übergangsmetallkatalysatoren. Weiterhin sind die intermediären π -Komplexe nicht anfällig für β -Hydrideliminierungen.^[86] Die katalytische Evaluierung der Sydnoniminkomplexe steht noch aus und sollte in Folgearbeiten weiter untersucht werden.

Eine weitere Anwendung für Organogoldverbindungen betrifft die pharmazeutische Wirkstoffentwicklung.^[168] Bereits 1890 erkannte der in Clausthal gebürtige Nobelpreisträger ROBERT KOCH die antibakterielle Wirkung der Goldverbindung $K[Au(CN)_2]$ gegen *Mycobacterium tuberculosis*.^[169]

Heutzutage finden Goldkomplexe Anwendung in der Behandlung von rheumatoider Arthritis (RIDAURA®; Wirkstoff Auranofin)^[170]. Weiterhin werden ihnen antivirale Eigenschaften bei HIV-Infektionen^[171], antiproliferative (wachstumshemmende) Eigenschaften in der Krebs- und Tumorforschung^[79,172], antibakterielle Wirkung (z. B. gegen Tuberkulose und MRSA)^[173] sowie parasitärer Infektionskrankheiten (z. B. Malaria)^[174] zugeordnet, die auch erforscht werden.^[81,168,175] Auf diese Medikamente sowie auf die zytotoxischen und antibakteriellen Tests der Sydnonimin-Derivate wird explizit in Kapitel 3 eingegangen.

2.5.4 Quecksilber

Die zuvor gezeigten Übergangsmetallkomplexe beschreiben die Koordinationsfähigkeit der Sydnonimine als anionische Liganden mit zusätzlicher Koordination von neutralen Triphenylphosphin-Liganden. Dabei deuten die Kristalldaten auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen der Carbonylfunktion mit den entsprechenden Metallzentren hin. Im Vergleich dazu sollen nun Sydnonimincarbene auch als zweizählige Liganden genutzt werden. Dabei wird auf den Einsatz von Triphenylphosphin als Konkurrenzligand verzichtet. Die *Bis*(sydnonimin)quecksilber(II)-Komplexe können in guten Ausbeuten erhalten werden (**Schema 47**).



Schema 47: Synthese von Quecksilber(II)-Komplexen mit Sydnoniminen als zweizähligen Liganden.

Die Betrachtung der Röntgenstrukturanalyse (**Abbildung 17**) zeigt, dass die gewünschte Koordination der Carbonylsauerstoffatome an das Quecksilberzentralatom erfolgt. Der Oxadiazolring und das Benzamidfragment nehmen eine planare Anordnung an (Torsion der Ebenen: 2.4 °). Das Zentralatom bildet mit dem zweizähligen Liganden einen Sechsring aus, bei dem das Quecksilberatom näher an das C4-Kohlenstoffatom (C4-Hg: 205.0 pm) als an das O7-Sauerstoffatom (O7-Hg: 255.2 pm) gebunden ist. Dies steht in Einklang mit dem vermuteten kovalenten Kohlenstoff-Quecksilber-Bindungscharakter und dem koordinativen Bindungseinfluss des Carbonylsauerstoffatoms.^[176,177]

Die zwei Oxadiazolringe bilden mit dem Zentralatom eine nahezu lineare Anordnung (C4-Hg-C24: 174.8 °) und sind untereinander um 82.8 ° verdreht.

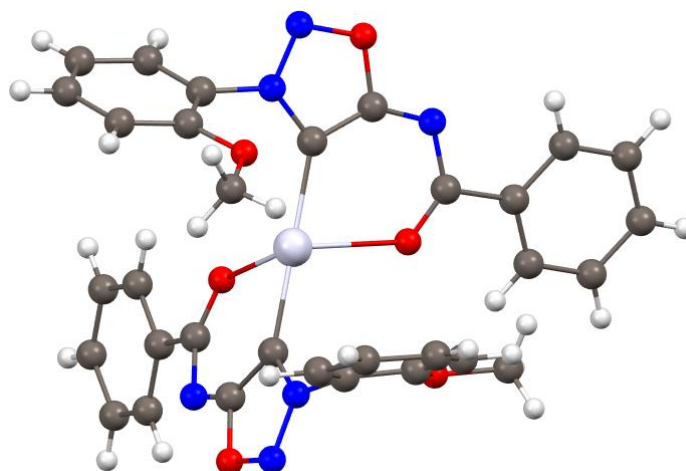


Abbildung 17: Röntgenstrukturanalyse des Quecksilberkomplexes **88**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 296): N2–N3: 131.3(4), N3–C4: 135.6(4), C4–C5: 139.9(5), C5–N6: 131.5(4), N6–C7: 135.5(4), C7–O7: 124.5(4), C4–Hg1: 205.0(3), Hg1–O7: 255.1(3), N22–N23: 131.7(4), N23–C24: 135.1(4), C24–C25: 140.2(4), C25–N26: 132.0(4), N26–C27: 135.7(4), C27–O27: 123.8(4), C24–Hg1: 204.6(3), Hg1–O27: 255.2(3) pm.

Interessant ist weiterhin die Betrachtung des Koordinationspolyeders des Komplexes. Tetrakoordinierte Zentralatome nehmen für gewöhnlich tetragonale oder quadratisch-planare Koordinationssphären an. Seltener hingegen ist die „wippenförmige“ Struktur. Durch das VSEPR-Modell kann die „Wippe“ als quadratisch-bipyramidal (oktaedrisch) mit zwei äquatorialen Fehlstellen oder als trigonal-bipyramidal mit einer äquatorialen Fehlstelle bezeichnet werden (**Abbildung 18**).^[176,178]

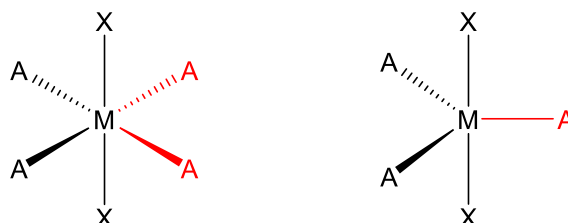


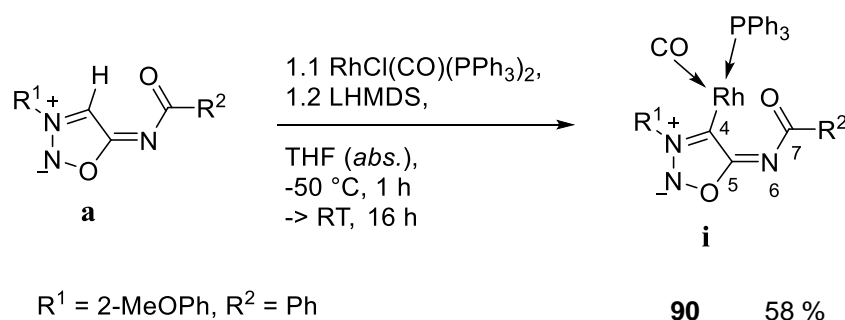
Abbildung 18: Veranschaulichung des „wippenförmigen“ Koordinationspolyeder; rot markiert sind die Fehlstellen der vergleichbaren bipyramidalen Strukturen.

Bei der röntgenkristallographischen Untersuchung des Quecksilberkomplexes **88** ist genau dieser „wippenförmige“ Koordinationspolyeder zu finden. Der Sydnomininring nimmt als anionischer Ligand die axialen Positionen und die Carbonylsauerstoffatome die koordinativen äquatorialen Liganden ein. Der Winkel zwischen den äquatorialen Liganden beträgt 92.6 ° und kann daher besser mit der oktaedrischen Struktur mit zwei Fehlstellen beschrieben werden.

Quecksilber(II)-Komplexe stellen die häufigsten Vertreter von „wippenförmigen“ Kristallstrukturen dar. Dennoch werden bei tetrakoordinierten Zentralatomen hauptsächlich tetragonale, aber auch quadratisch-planare Strukturen gefunden.^[178]

2.5.5 Rhodium

Besonders wegen seiner katalytischen Anwendung handelt es sich bei Rhodium um ein weiteres wichtiges Übergangsmetall. Bei der Reaktion der Sydnonimincarbene mit Rhodium(I)-carbonylchlorid können die Komplexe **i** erhalten werden (**Schema 48**).

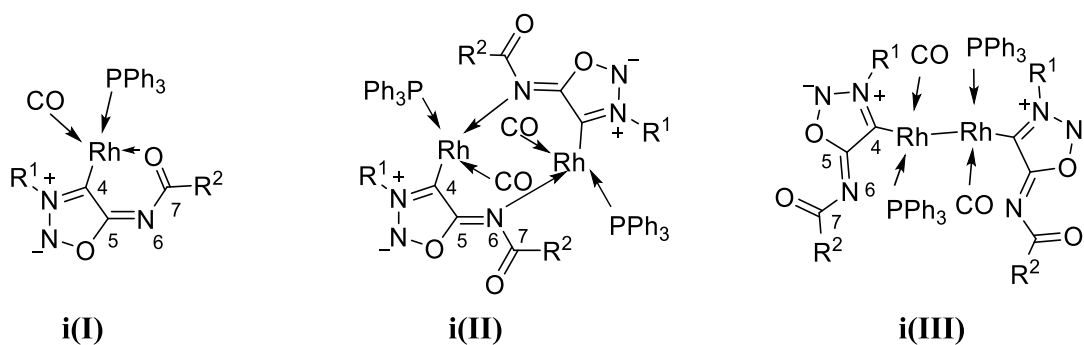


Schema 48: Synthese von Sydnonimin-Rhodium(I)-Komplexen **i**.

Entgegen der Erwartung wird kein Komplex mit zwei Triphenylphosphin-Liganden erhalten, sondern ein Komplex, dessen Integrale im ^1H -NMR-Spektrum und dessen hochaufgelöste ESI-Massenspektren für ein Produkt mit einem Phosphin-, einem Kohlenstoffmonoxid- und einem Sydnonimin-Liganden sprechen.

Da bislang keine Kristallstruktur erhalten werden konnte, wird die strukturelle Beschaffenheit anhand der spektroskopischen Analytik diskutiert. In **Schema 49** sind die potentiellen Strukturen aufgeführt, welche spektroskopisch und durch Erfahrungen mit der Sydnonimin-Komplexchemie für die Strukturaufklärung in Frage kommen.

Rhodium(I)-Komplexe sind weiterhin für ihre labilen Phosphin-Liganden bekannt, welche in Lösung leicht dissoziieren.^[179] Diese Eigenschaft ist essentiell für die Anwendung des rhodiumbasierten Wilkinson-Katalysators bei Hydrofunktionalisierungen.^[180]



Schema 49: Potentielle Strukturen des Rhodiumkomplexes **90**.

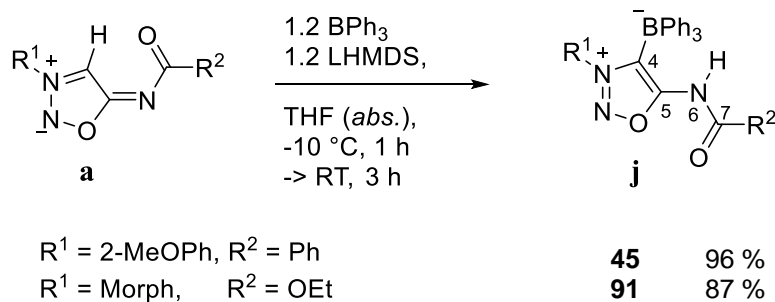
deutliche Signalverbreiterungen der Protonen- sowie Kohlenstoffsignale der Sydnonimin- und Phosphinliganden. Auch wird im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum lediglich die Hochmasse des Komplexes **i(I)** gefunden ($[M+Na]^+ = 710.0695$ Da).

Weiterhin zeigen die Hochfeldverschiebung des C7-Kohlenstoffatoms (174.1 zu 168.9 ppm) und die Veränderung der C7-O7-Carbonylbande (1611 zu 1523 cm^{-1}) eine deutliche Schwächung des Carbonylcharakters (verglichen mit dem entsprechenden protonenträgenden Sydnonimin **34**). Dies spricht für die Koordinierung des Sauerstoffatoms an das Rhodiumzentralatom.

Die zusammengetragenen Indizien lassen auf Komplex **i(I)** als Struktur des erhaltenen Rhodium(I)-Komplexes **90** schließen.

2.5.6 Bor

Ausgehend von Triphenylboran kann nun mit dem Halbmetall Bor als Lewis-Säure eine Adduktbildung bei der Umsetzung mit Sydnoniminen beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Reaktionen der Sydnonimincarbene mit Übergangsmetallen findet kein Ligandenaustausch (**Schema 50**) statt.



Schema 50: Bildung von Boran-Addukten mit Sydnoniminen als Lewis-Base.

Die Adduktbildung hat zur Folge, dass die elektronische Struktur des Sydnonimins grundlegend verändert wird. Der protonierte Amid-Substituent sorgt für einen Konjugationsbruch, so dass die negative Ladung nicht mehr über das gesamte Molekül delokalisiert werden kann. Die positive Ladung ist innerhalb des Oxadiazolrings delokalisiert und die negative Ladung trägt das Borat-Ion.

Die Kristallstruktur der Verbindung zeigt, dass das Boratom tetraedrisch umgeben ist und nahezu gleichlange Bor-Kohlenstoff-Bindungslängen besitzt (C4–B: 165.2(3), B–C_{Ph}: 163.7(3); 164.2(3); 165.0(3) pm) (**Abbildung 20**). Dies steht im Einklang mit der Bindungslänge des Triphenylborans (B–C_{Ph}: = 164.3 pm) in der Literatur.^[151]

Die kovalenten Bindungsverhältnisse zwischen Sydnonimin und dem Boratom sind also vergleichbar mit den Bindungsverhältnissen zwischen Phenylsubstituenten und dem Boratom.

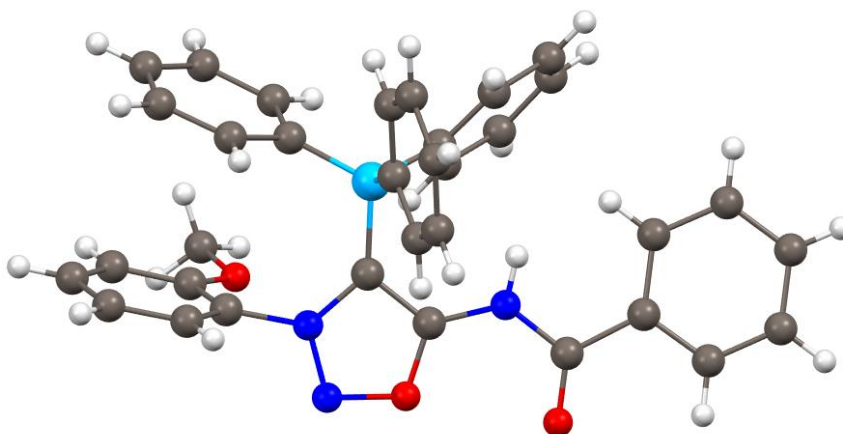
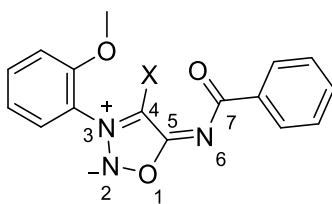


Abbildung 20: Röntgenstrukturanalyse des Bor-Addukts **45**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 303): O1–N2: 136.6(2), N2–N3: 131.5(2), N3–C4: 136.8(3), C4–C5: 137.9(3), O1–C5: 134.7(3), C5–N6: 136.1(3), N6–C7: 137.7(3), C7–O7: 121.6(3), C4–B: 165.2(3), B–C_{Ph}: 163.7(3); 164.2(3); 165.0(3) pm.

Obwohl der Benzamid-Substituent und der Oxadiazolring nur um 4.8 ° verdreht sind, ist das Carbonylsauerstoffatom durch die elektrostatische Abstoßung vom negativen Borat-Ion möglichst weit entfernt. Weiterhin ist der 2-Methoxyphenylrest um 87.7 ° zum Oxadiazolring verdreht und impliziert so einen Konjugationsbruch im π -Gerüst.

2.5.7 Spektroskopischer und kristallographischer Vergleich

Gegenwärtig ist die Synthese einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen und Bor-Addukten, ausgehend von Sydnonimin, erfolgreich realisiert worden. Basierend auf dem 2-Methoxyphenylsydnonimin-Grundgerüst (**Schema 51**) kann nun ein Vergleich der spektroskopischen und kristallographischen Daten erfolgen (**Tabelle 11** und **Tabelle 12**).



Schema 51: Sydnonimin-Grundstruktur für den spektroskopischen und kristallographischen Vergleich.

C4-X	#	IR	X-Ray			NMR ^e		
		$\nu(\text{C}=\text{O})$	X—O7	VdW	Torsion (Syd-NCOPh)	C4	C5	C7
H	34	1611	228.3(0)	272	4.5	108.9	174.3	174.1
Li	51	-	-	-	-	159.8	185.4	170.4
PdBr	73	1604	300.4(1)	315	30.1	129.4	174.5	170.6
PdCl	80	1599	301.6(1)	315	28.8	128.6	173.2	170.7
Au	86	1597	275.8(1)	318	11.1	156.0	180.0	172.0
Hg	88	1595	255.1(1)	307	2.4	143.4	178.2	172.7
Rh	90	1523	-	-	-	143.9	175.3	168.9
B	45	1711	536.8(2)	344	184.8	142.4	166.0	162.7

Tabelle 11: Spektroskopischer Vergleich von $\nu(\text{C}=\text{O})$ -IR-Banden (in cm^{-1}), kristallographische Bindungslängen (in pm) und Torsion des Oxadiazolrings zum Benzamidrest (in $^\circ$), Van-der-Waals-Radii nach BOND^[167] (in pm) und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (in ppm).

Besonders auffällig ist, dass die IR-spektroskopische Abschwächung der Carbonylschwingung mit der geringeren Torsion des Oxadiazolrings zum Benzamidrest und dem Abstand des O7-Sauerstoffatoms zum Zentralatom (X) in C4-Position einhergeht. Je größer die Differenz (für $\Delta = d_{\text{VdW}} - d_{\text{X-O7}}$) des X—O7-Abstands zum Van-der-Waals-Radius nach BOND^[167] ist, desto größer kann die Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Metallzentrum bzw. dem Wasserstoffatom angenommen werden. Besonders stark kann dies beim zweizähligen Sydnonimin-Quecksilberkomplex **88** beobachtet werden. Bei den Sydnonimin-Palladium-komplexen sind die betrachteten Wechselwirkungen verhältnismäßig gering. Sterische Hinderungen der großen Phosphinliganden der quadratisch-planaren Kristallstruktur können dies bewirken.

NMR-spektroskopisch zeigt sich eine Tieffeldverschiebung des C4-Kohlenstoffatoms bei der Metallanbindung. Der Goldkomplex **86** deutet dabei ähnliche NMR-Verschiebungen wie das

^e Die NMR-Spektren werden in CDCl_3 aufgenommen. Lediglich das Li-Addukt **51** wird in $\text{THF}-d_8$ vermessen.

Lithiumsydnonimin **51** an. Dennoch ist das chemische Verhalten, insbesondere die nucleophile Reaktivität und die Anfälligkeit gegenüber Wasser, grundlegend unterschiedlich.

Das Bor-Addukt **45** sticht durch die veränderte elektronische Struktur (s. Diskussion in Abschnitt 2.5.6) gravierend im Vergleich der analytischen Daten hervor. Dies fällt auch beim Betrachten der Bindungslängen auf (**Tabelle 12**). Während innerhalb der Metallkomplexe der Sydnonimine nur geringfügige Änderungen der Bindungslängen zu beobachten sind, zeigt das Bor-Addukt **45** eine Änderungen der Elektronendelokalisierung und anhand der Bindungslängenänderung eine Veränderung des Bindungscharakters.

C4-X	#	O1-C5	O1-N2	N2-N3	N3-C4	C4-C5
H	34	138.01(12)	137.51(11)	130.51(12)	134.40(13)	138.65(14)
PdBr	73	137.0(5)	134.5(5)	133.2(4)	134.8(5)	140.3(5)
PdCl	80	137.3(5)	135.8(5)	132.4(5)	136.1(5)	140.3(5)
Au	86	139.3(2)	136.4(2)	132.0(2)	136.7(3)	140.3(3)
Hg	88	138.3(4)	137.1(4)	131.3(4)	135.6(4)	139.9(5)
B	45	134.7(3)	136.6(2)	131.5(2)	136.8(3)	137.9(3)

C4-X	#	C5-N6	N6-C7	C7-O7	C4-M	Torsion (Syd-Ar)
H	34	132.09(13)	137.18(13)	123.58(13)	-	66.3
PdBr	73	131.4(5)	132.4(5)	124.8(4)	202.9(4)	65.5
PdCl	80	131.7(5)	132.3(6)	125.3(5)	201.5(4)	66.0
Au	86	132.6(3)	135.8(3)	123.4(3)	203.3(2)	57.5
Hg	88	131.5(4)	135.5(4)	124.5(4)	205.0(3)	72.2
B	45	136.1(3)	137.7(3)	121.6(3)	165.2(3)	87.7

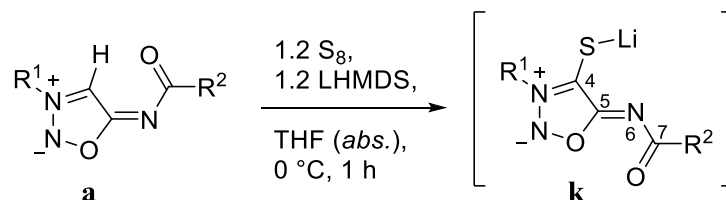
Tabelle 12: Röntgenkristallographischer Vergleich der Bindungslängen (in pm) und der Torsion des Oxadiazolrings zum 2-Methoxyphenyl-Substituenten (in °).

2.6 Chalkogene

Elementare Chalkogene, insbesondere Schwefel und Selen, sind häufig verwendete Elektrophile für Abfangreaktionen von nucleophilen *N*-heterocyclischen Carbenen, die zur Bildung von Ketonen (respektive Thioketone, Selenone und Tellurone) führen.^[42,181]

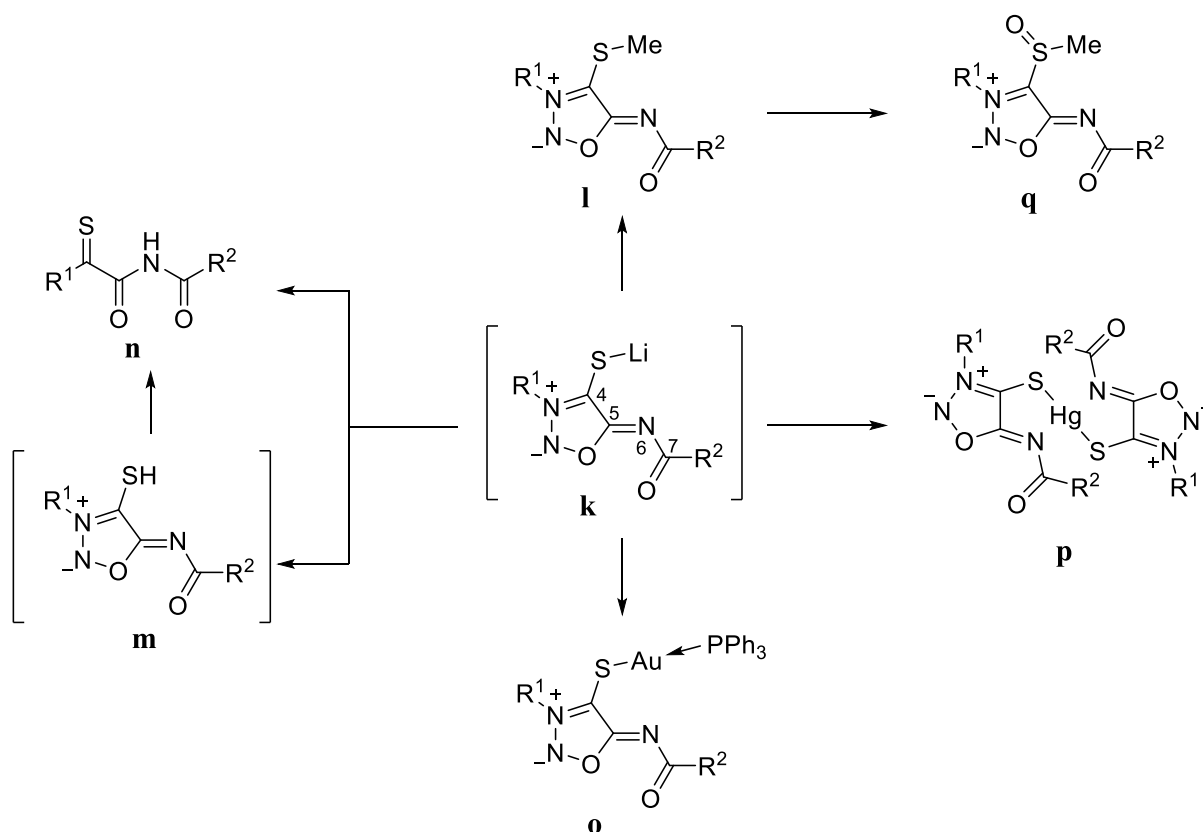
2.6.1 Schwefel

Bei der Reaktion der deprotonierten Sydnonimine mit elementarem Schwefel erfolgt zunächst die Bildung des Intermediats **k** (**Schema 52**).



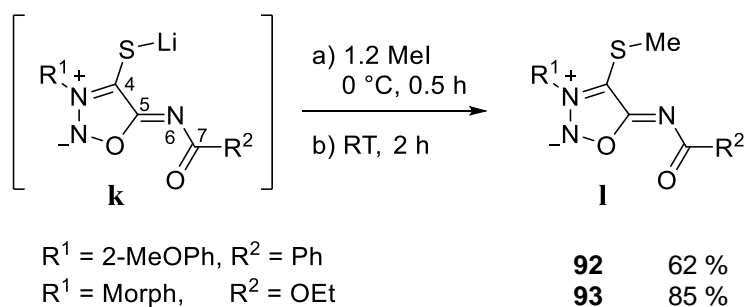
Schema 52: Generierung der intermediären Lithiumthiolat-Spezies **k**.

Die Lithiosydnonimine **k** ermöglichen eine breite Reaktionszugänglichkeit zur Anbindung von Elektrophilen und Übergangsmetallen. Es folgt eine schematische Übersicht über die vielseitigen Synthesen von 4-Thiosydnonimininen (**Schema 53**):



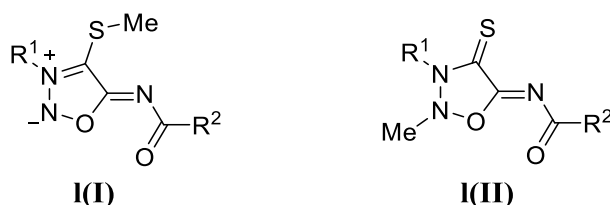
Schema 53: Reaktionsübersicht zur Synthese von 4-Thiosydnonimininen.

Zunächst erfolgt die Synthese von Methylthiosydnonimininen **l** analog zu den Synthesen der Alkylthio-Derivate der Sydnone^[109] und Sydnonimine^[116] nach KALININ (**Schema 54**).



Schema 54: Synthese von 4-Methylthiosydnoniminen **I**.

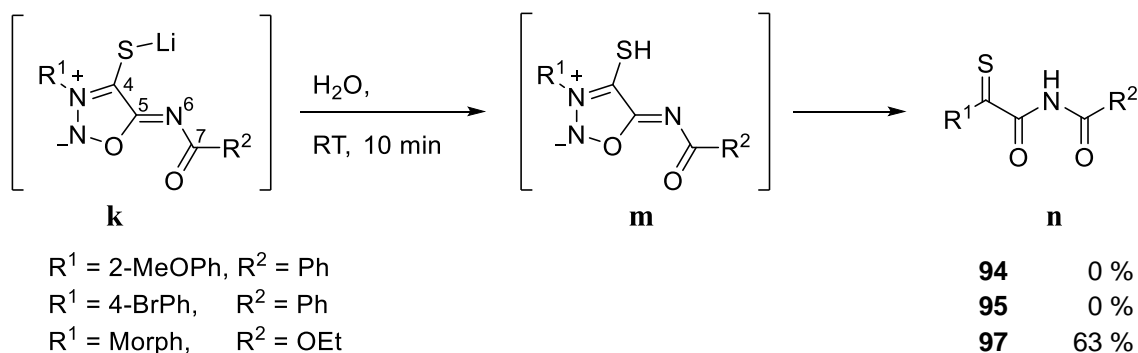
Für *N*-heterocyclische Carbene ist die Ausbildung von Thionen üblich, daher ist auch ein mögliches Konstitutionsisomer **I(II)** durch die Methylierung des *N*2-Stickstoffatoms plausibel (**Schema 55**).



Schema 55: Mögliche Konstitutionsisomere der Methylierung.

Im 2D-HMBC-NMR-Spektrum kann eine $^3J_{C,H}$ -Kopplung der Methylprotonen mit dem C4-Kohlenstoffatom beobachtet werden. Ebenfalls zeigt KALININ^[116] via Einkristallanalyse das Vorliegen des Thioethers **I(I)**. Ein Isomer **I(II)** ist nicht nachweisbar.

Wird nun das Intermediat **k** mit H₂O gequench, wird nicht das erwartete Mercaptosydnonimin **m** gebildet, sondern eine Zersetzung beobachtet. Lediglich das Mercaptomolsidomin **96** kann durch die freie Valenz des Morpholinylnstickstoffatoms mittels intramolekularer Umlagerung und N₂-Extrusion ein stabiles Produkt **97** bilden (**Schema 56**).



Schema 56: Transformation instabiler Mercaptosydnonimine.

Die Struktur des Thiooxocarbamats **97** kann röntgenkristallographisch nachgewiesen werden (**Abbildung 21**):

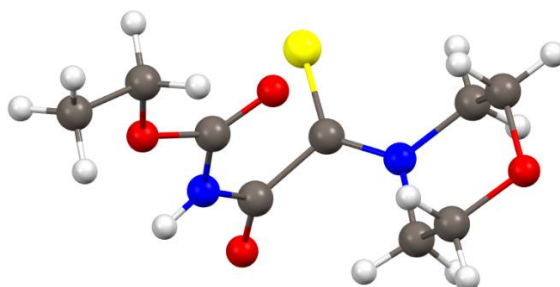
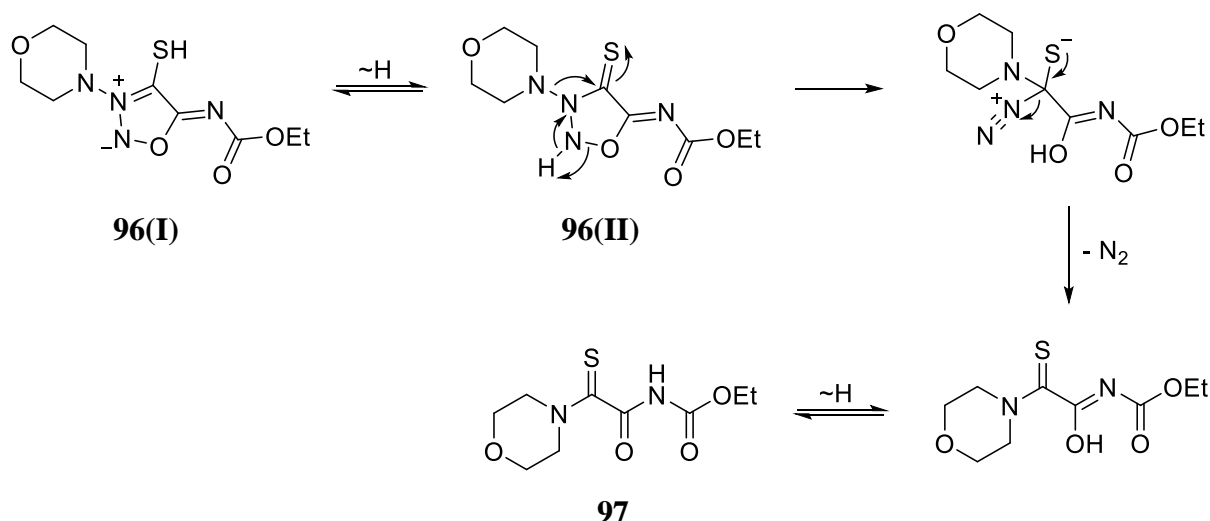


Abbildung 21: Röntgenstrukturanalyse des Thiooxocarbamats **97**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 316): C1-C2: 151.61(16), C1-S1: 166.56(12), C2-O2: 121.74(15), C2-N3: 137.07(16), N3-C4: 139.51(16), C4-O4: 120.04(16) pm.

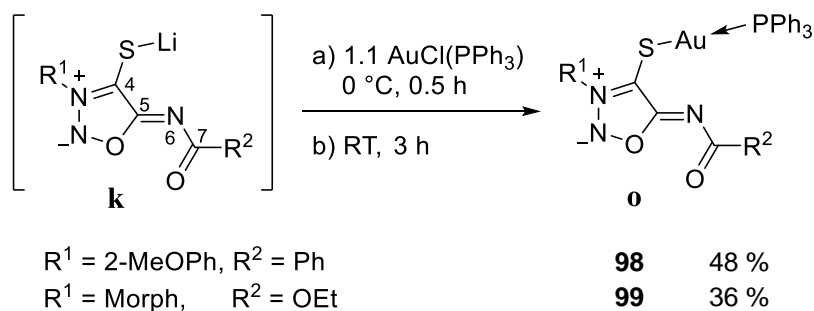
Eine derartige Umlagerung des 4-Thiolithiummolsidomins kann auch bei Temperaturen bis 50 °C nicht beobachtet werden. Erst bei der Zugabe von H₂O ist eine Zersetzung bzw. Umlagerung des Intermediats **k** zu beobachten.

Bereits KALININ zeigt, dass die Mercaptosydnonimine **m** instabil und schwer zu isolieren sind.^[116] Durch Vergleich der tautomeren Strukturen **96(I)** und **96(II)** mittels DFT-Rechnungen ergibt sich, dass Tautomer **(II)** gegenüber Tautomer **(I)** um 103.3 kJ/mol thermodynamisch bevorzugt ist. Dies führt jedoch zur Aufhebung der Aromatizität des Oxadiazolrings und zur schlechteren Delokalisierung der π -Elektronen im Sydnonimingerüst, also zur Destabilisierung des Oxadiazolrings. Durch Umlagerung und Stickstoffabspaltung kann das thermodynamisch stabile Produkt **97** entstehen (**Schema 57**). Bei Aryl- und Alkylsubstituenten ohne freie Valenz ist diese Umlagerung jedoch nicht möglich, so dass eine Zersetzung zu beobachten ist.



Schema 57: Mechanismus zur intramolekularen Umlagerung des Mercaptosydnonimins **96**.

Als Alternative zur Stabilisierung der Sydnoniminthiolate als Alkylthioether können durch weiche Übergangsmetalle (nach HSAB-Konzept^[182]) Metallsulfide mit hohem kovalenten Bindungscharakter hergestellt werden. So können zunächst die Thiogoldkomplexe **o** in moderaten Ausbeuten synthetisiert werden (**Schema 58**).



Schema 58: Synthese der Thiosydnonimin-Goldkomplexe **o**.

Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen kann der Thiogoldkomplex **98** mit dem entsprechenden Sydnonimingoldkomplex **86** verglichen werden. Dabei deutet die ³¹P-NMR-Hochfeldverschiebung von 40.1 (**86**) auf 36.6 (**98**) ppm eine stärkere π -Rückbindung des Goldzentralatoms auf das Phosphinphosphoratom an. Ist das Sydnonimincarben direkt an das Goldzentrum gebunden, so stehen Phosphin-Ligand und Sydnonimin-Ligand als π -Akzeptoren in Konkurrenz um die π -Rückbindung. Das Thiolat hingegen fungiert als σ - und π -Donor. Die erhaltenen Gold(I)komplexe **o** können röntgenkristallographisch nachgewiesen und untersucht werden (**Abbildung 22**).

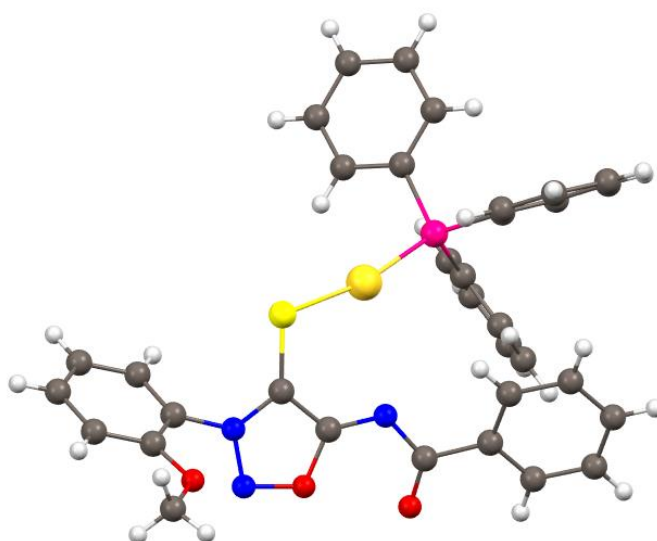
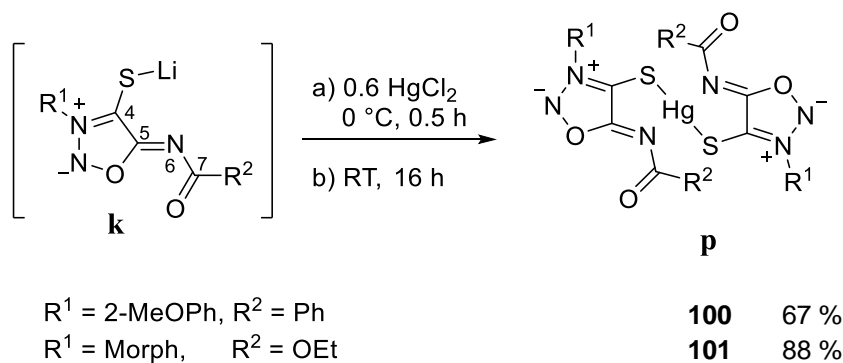


Abbildung 22: Röntgenstrukturanalyse des Sydnonimingoldsulfids **98**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 320): N2–N3: 132.4(2), N3–C4: 135.6(3), C4–C5: 140.9(3), C5–N6: 130.9(3), N6–C7: 136.8(3), C7–O7: 123.3(3), C4–S1: 172.3(2), S1–Au1: 232.76(5), N6–Au1: 298.97(17), Au1–P1: 225.91(5) pm.

Während die Übergangsmetallkomplexe der Sydnonimine (vgl. Abschnitt 2.5) Wechselwirkungen des Carbonylsauerstoffatoms zum Metallzentrum zeigen, ist dies beim Thiogoldkomplex **98** durch sterische Hinderung nicht zu beobachten. Die röntgenkristallographische Analyse weist jedoch mit einem kurzen N6-Au-Abstand von 299.0 pm gegenüber einem Van-der-Waals-Radius von 321 pm auf eine weitere Wechselwirkung hin. Dies vermag auch zu erklären, warum die S-Au-P-Bindung nicht erwartungsgemäß linear, sondern mit 168.8 ° in Richtung des N6-Stickstoffatoms eine geknickte Anordnung annimmt.

Obendrein sollen auch die zweizähligen Ligandeneigenschaften der Sydnoniminthiolate anhand von Quecksilber(II)komplexen untersucht werden. Diesbezüglich können die Komplexe **p** in guten Ausbeuten erhalten werden (**Schema 59**).



Schema 59: Synthese der Quecksilber(II)komplexe **p**.

Im Gegensatz zu den Sydnoniminquecksilberkomplexen **h**, bei denen der zweizählige Sydnoniminligand mit dem Quecksilberzentralatom zwischen dem C4-Kohlenstoffatom und dem O7-Sauerstoffatom einen sechsgliedrigen Ring aufzeigt (vgl. Abschnitt 2.5.4), bildet das Quecksilberzentralatom der Thioquecksilberkomplexe **p** mit dem Thiolat und dem N6-Stickstoffatom einen fünfgliedrigen Ring (**Abbildung 23**). Auch kann der Koordinationspolyeder des Quecksilberzentralatoms als tetraedrisch-verzerrt und weniger als „wippenförmig“ identifiziert werden. Dies zeigt auch der S-Hg-S-Bindungswinkel von 144.2 °, der beim „wippenförmigen“ Koordinationspolyeder annähernd 180 ° darstellen sollte.

Die N6-Hg-Bindungslänge beträgt 247.3 pm (gegenüber einem Van-der-Waals-Radius von 310 pm) und lässt eine starke koordinative Wechselwirkung vermuten. Die zwei Oxadiazolebenen sind gegeneinander um 51.3 ° verdreht.

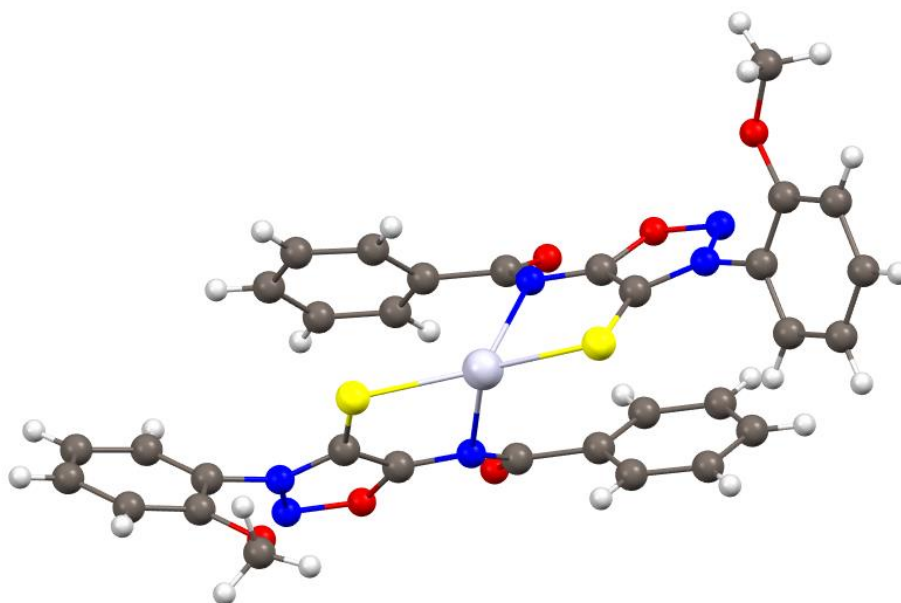
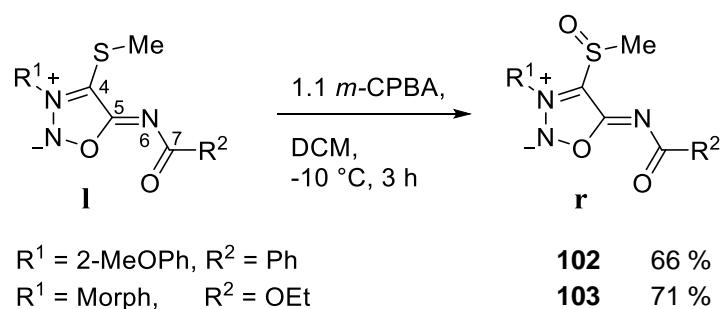


Abbildung 23: Röntgenstrukturanalyse des Sydnoniminquecksilbersulfids **100**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 327): N2–N3: 132.5(2), N3–C4: 135.4(3), C4–C5: 140.4(3), C5–N6: 132.2(3), N6–C7: 138.5(2), C7–O7: 122.4(2), C4–S1: 171.6(2), S1–Hg1: 240.42(6), N6–Hg1: 247.27(17), N32–N33: 132.9(2), N33–C34: 134.8(2), C34–C35: 139.8(3), C35–N36: 132.4(3), N36–C37: 138.1(2), C37–O37: 122.8(2), C34–S31: 171.4(2), S31–Hg1: 239.19(6), N36–Hg1: 251.07(17) pm.

Die hergestellten sulfidischen Sydnonimine bieten nun die Möglichkeit, eine Oxidation zum Sulfoxid durchzuführen. Wie von KAUFMANN^[183] ausführlich gezeigt wird, eignen sich diese Sulfoxide dann als Abgangsgruppe, um die aromatischen Grundgerüste mit zahlreichen Nucleophilen zu substituieren.

Für Sydnonimine öffnet dies eine interessante Möglichkeit, die C4-Position weitreichend (z. B. hinsichtlich biologischer Aktivitäten) zu modifizieren. Neben dem Zugang zur Modifizierung mit elektrophilen Reagenzien über die Sydnonimincarbene können nun auch Substituenten nucleophil über das Sulfoxid eingeführt werden.

Die Methylthiosydnonimine **1** werden nach KAUFMANN^[183] mit *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) zu den Methylsulfinylen **r** umgesetzt (**Schema 60**).



Schema 60: Oxidation der Sydnoniminsulfide **1**.

NMR-spektroskopisch sind die Sulfoxide wegen ihrer chiralen Eigenschaften interessant. Dies zeigt sich besonders aussagekräftig bei Verbindung **103**, bei der die CH₂-Einheiten des Ethoxyrests und der Morpholingrouppe zusätzlich diastereotopie Aufspaltungen zeigen (**Abbildung 24**).

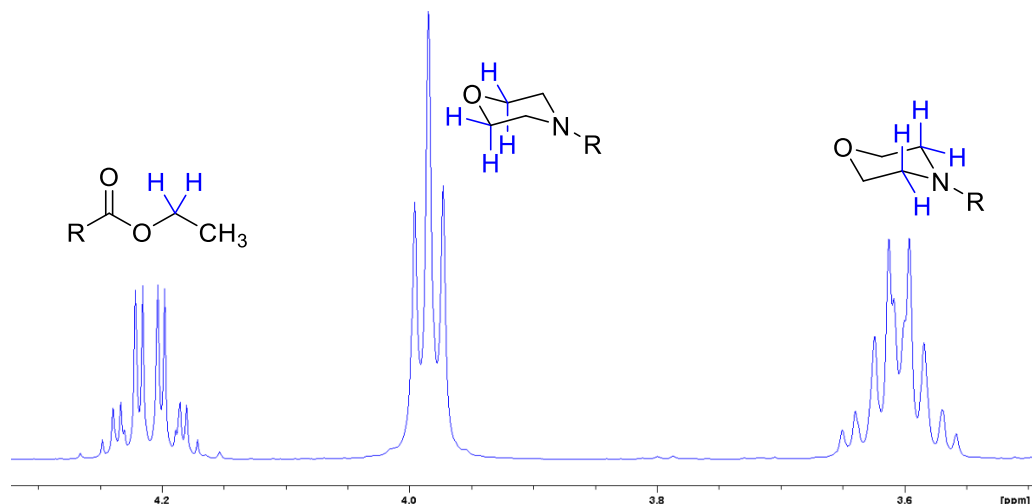
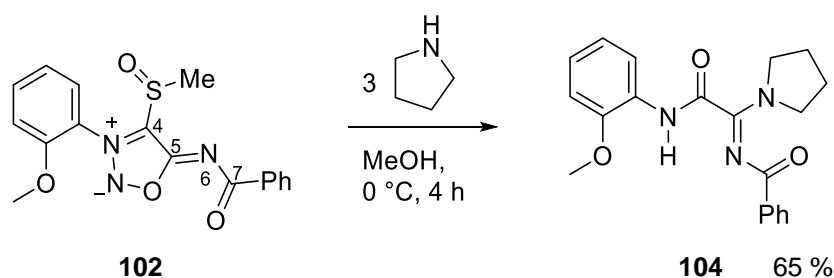


Abbildung 24: Diastereotopie Aufspaltung im ¹H-NMR-Spektrum des Sydnoniminsulfoxids **103**.

Nun sollen die Sydnoniminsulfoxide mit Nukleophilen umgesetzt werden. Als Modellreaktion wird hierfür die Umsetzung von Verbindung **102** mit Pyrrolidin in Methanol analog zu Methoden von KAUFMANN^[183] durchgeführt.



Schema 61: Nucleophile Substitution von **102** mit Pyrrolidin zu **104**.

Überraschenderweise wird nicht die Substitution des Sulfoxids durch Pyrrolidin beobachtet, sondern neben der Abspaltung der NO-Einheit auch die Ausbildung einer Carbonylgruppe in der ehemaligen C4-Position sowie das Vorhandensein des Pyrrolidinsubstituenten in der ehemaligen C5-Position.

Die Strukturaufklärung erfolgt röntgenkristallographisch (**Abbildung 25**):

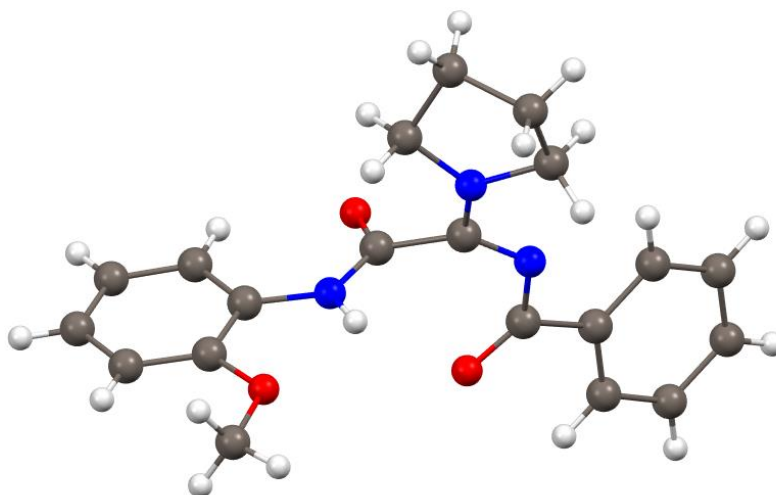
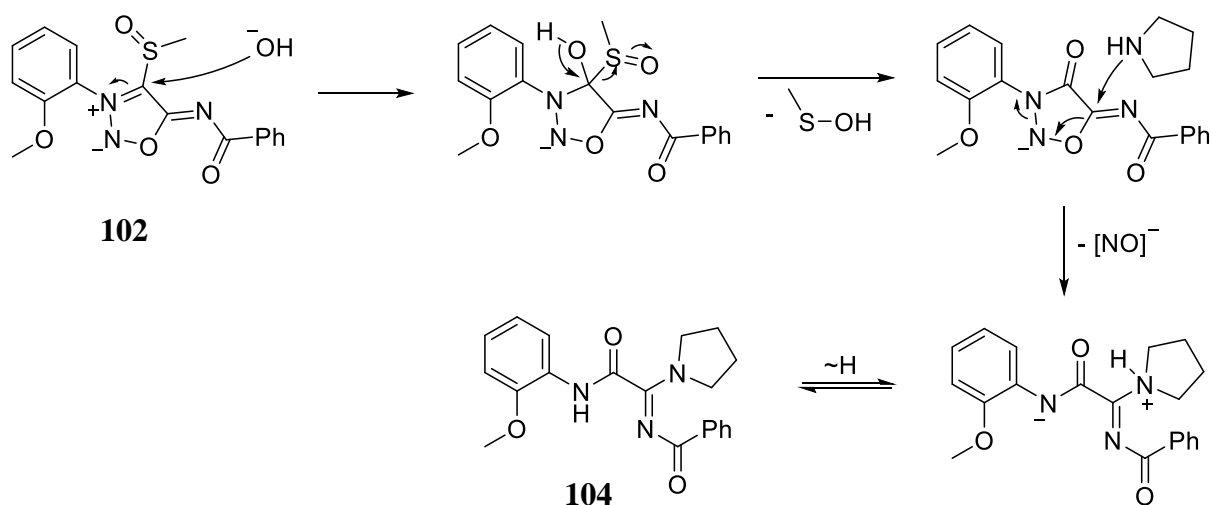


Abbildung 25: Röntgenstrukturanalyse des Pyrrolidinylbenzimidis **104**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 335): C1-O1: 123.11(12), C1-N2: 137.16(13), N2-C3: 131.01(13), C3-C4: 153.24(13), C4-O4: 122.02(13), C4-N5: 134.86(13) pm.

Die folgende mechanistische Betrachtung kann nun die beobachtete Produktbildung erklären (**Schema 62**). Die Reaktionsführung unter nicht-inerten Bedingungen und wasserhaltigen Lösungsmitteln ist dabei die Ursache, dass unter den basischen Bedingungen Hydroxidionen zunächst nucleophil angreifen können. Die Ausbildung einer Carbonylfunktion führt dann zur Destabilisierung des Oxadiazolrings. Ähnliches kann bereits bei den Mercaptosydnoniminen gezeigt werden (vgl. **Schema 56**). Die Destabilisierung des Ringsystems kann nun einen zweiten nucleophilen Angriff durch das Pyrrolidin begünstigen, so dass unter NO-Abspaltung das Produkt **104** gebildet wird.

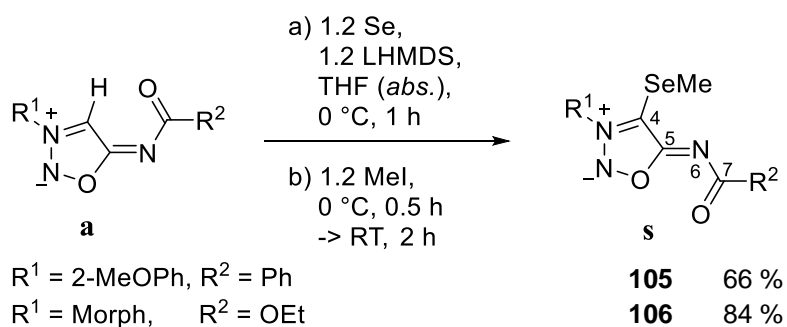


Schema 62: Mechanistische Betrachtung der Substitutionsreaktion von **102** zu **104** mit Ringöffnung.

Nähere Untersuchungen zu den nucleophilen Substitutionsmöglichkeiten werden von ATZIN MORAN MENDOZA im Rahmen einer Bachelorarbeit untersucht^[184]. Dabei stehen nicht nur die Variation der verwendeten Nucleophile, sondern auch die Überprüfungen der Reaktionen unter wasserfreien Bedingungen im Vordergrund, um mögliche Ringöffnungsreaktionen durch Hydroxidionen zu verhindern.

2.6.2 Selen

Neben Reaktionen mit Schwefel werden adventiv Abfangreaktionen der Sydnonimincarbene mit elementarem Selen und anschließender Methylierung durchgeführt (**Schema 63**). Die geruchsintensiven Selenide **s** können in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden.



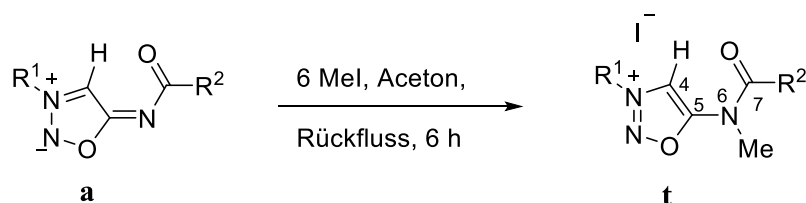
Schema 63: Synthese der Methylsydnoniminselenide **s**.

Um Konstitutionsisomere auszuschließen werden ¹H,⁷⁷Se-HMBC-Messungen durchgeführt, welche die erwartete Struktur widerspruchsfrei nachweisen.

Weiterhin werden ⁷⁷Se-NMR-Spektren aufgenommen, die für Diskussionen zu Donor- und Akzeptoreigenschaften in Abschnitt 2.9 vertiefend herangezogen werden.

2.7 Methylierung der Stickstoffatome

Durch Methylierung der Sydnonimine **a** in *N*6-Position können die entsprechenden Salze **t** erhalten werden. Hierbei wird nach MASUDA^[185] mit Methyljodid in Aceton methyliert (**Schema 64**).



Schema 64: Methylierung von Sydnoniminen mit Methyljodid.

Tabelle 13 können die Ausbeuten der durchgeführten Methylierungsreaktionen der Sydnonimine entnommen werden.

R¹	R²	# (t)	Ausbeute
Morph	OEt	107	87
2-MeOPh	Ph	108	0
pClPh	Ph	109	0
Cy	Ph	110	0
Cy	OEt	111	20
pBrPh	Ph	112	0
pBrPh	OEt	113	0

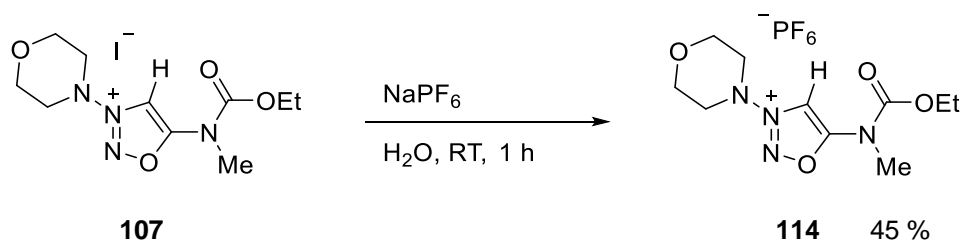
Tabelle 13: Ausbeutenübersicht (in %) zur Methylierung mit Methyljodid.

Obwohl sich Methyljodid als Alkylierungsreagenz als ineffizient herausstellt (**Tabelle 13**), kann so auf den Einfluss der *N*3- und *N*6-Substituenten auf die Nucleophilie der Stickstoffatome geschlossen werden.

Es kann gezeigt werden, dass bei der Verwendung von Arylsubstituenten keine Methylierung stattfindet. Das Edukt lässt sich ohne Veränderung zurückgewinnen. Wird die Reaktionstemperatur erhöht (100 °C in Aceton im Druckkolben sowie 100 °C in Toluol), wird eine Zersetzung beobachtet. Reaktionsprodukte können lediglich erhalten werden, wenn ein Ethoxyrest vorhanden ist, der einen elektronenschiebenden Einfluss auf das *N*6-Stickstoffatom ausübt. Weiterhin hat auch der *N*3-Substituent durch das konjugierte System mesomere und induktive Einflüsse auf das entferntliegende Stickstoffatom.

Diese Erkenntnisse stehen in Einklang mit der Dimerisierung der Molsidomin-palladiumkomplexe (zweizählige Sydnoniminligand über das N6-Stickstoffatom), während Arylsydnonimine keine Dimerisierung zeigen (vgl. Abschnitt 2.5.1).

Da die Iodid-Salze **107** schlecht kristallisieren und hygroskopische Eigenschaften zeigen, wird ein Anionenaustausch mit Natriumhexafluorphosphat durchgeführt (**Schema 65**). Ebenso können dadurch die Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln verbessert werden.

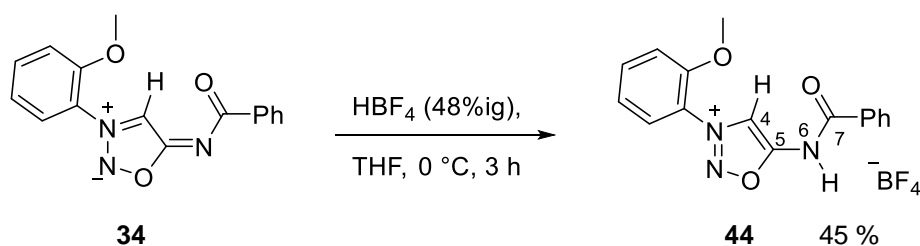


Schema 65: Anionenaustausch der methylierten Sydnoniminsalze.

Durch die Methylierung tritt nicht nur eine Veränderung der Delokalisierung des π -Elektronengerüsts ein, sondern es werden durch Deprotonierungsreaktionen statt anionischen „normalen“ Carbenen nun auch „abnormale“ Carbene zugänglich. Aus diesem Grund wird weiterhin Methyltriflat zur Alkylierung verwendet. Das reaktive Methylierungsreagenz ist in der Lage, die Sydnonimine – unabhängig von Substituenteneinflüssen – in guten Ausbeuten zu methylieren. Die Methylierung der Sydnonimine und Erforschung der „abnormalen“ *N*-heterocyclischen Carbene wird im Rahmen der Bachelorarbeit von ALEXANDER KRAUSE bearbeitet.^[186]

Weiterhin sind Sydnoniminsalze durch Brønstedtsäuren herzustellen (**Schema 66**). Im Basischen werden diese jedoch wieder in die entsprechenden Sydnonimine überführt, wodurch diese zur Carbenbildung von abnormalen Carbenen nicht geeignet sind.

Sowohl Protonierung als auch Methylierung werden ausschließlich in N6-Position und nicht am N3-Stickstoffatom oder O7-Sauerstoffatom gefunden.



Schema 66: Protonierung der Sydnonimine *via* Brønstedtsäuren.

Die Strukturaufklärung erfolgt röntgenkristallographisch^f (**Abbildung 26**). Weiterhin können die relevanten analytischen Daten **Tabelle 14** entnommen werden.

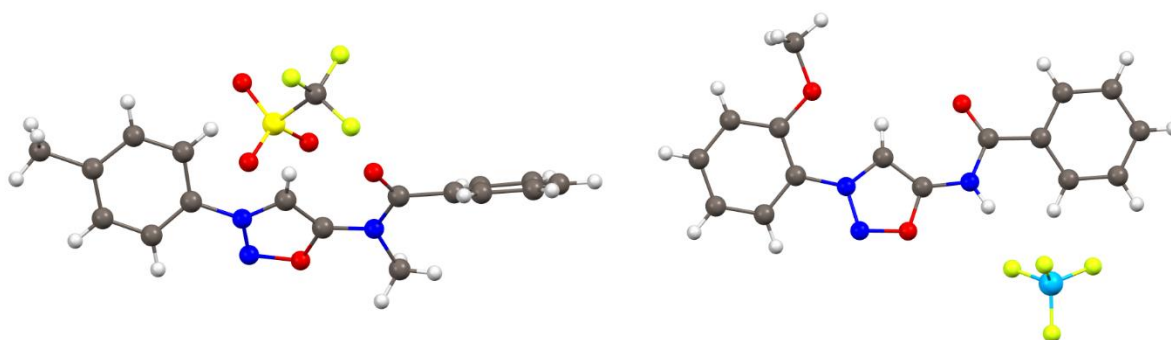


Abbildung 26: Kristallstrukturen des methylierten Sydnonimins **115**^[186] und des protonierten Sydnonimins **44**.

Die protonierten und methylierten Sydnoniminsalze sind in ihren spektroskopischen und röntgenkristallographischen Eigenschaften gut vergleichbar. Im Vergleich mit dem Betain **34** kann die Änderung der Delokalisierung anhand des Bindungscharakters festgemacht werden. Das exocyclische Benzamidfragment signalisiert einen erhöhten Einfachbindungscharakter des Stickstoffatoms. Weiterhin ist der Carbonylcharakter gestärkt. Auch das Oxadiazolfragment zeigt alternierend eine Änderung des Bindungscharakters. Die deutliche Verkürzung der O1-C5 Bindung (138 pm zu 134 pm) indiziert zudem, dass nun durch den Konjugationsbruch zum exocyclischen Fragment eine stärkere Delokalisierung im Ring über die O1-C5-Bindung stattfindet. Dies beeinflusst ebenfalls die Aromatizität im Ring.

#	O1-C5	N2-N3	N3-C4	C4-C5	C5-N6
34	138.01(12)	130.51(12)	134.40(13)	138.65(14)	132.09(13)
44	134.14(14)	130.53(14)	136.60(15)	136.37(16)	135.03(15)
115	134.3(3)	130.2(3)	135.7(4)	136.9(4)	135.7(4)

#	N6-C7	C7-O7	v(C=O)	4-H	C4
34	137.18(13)	123.58(13)	1613	8.69	109.3
44	139.07(15)	121.42(15)	1704	9.33	112.3
115	141.5(4)	121.0(4)	1710	9.93	110.7 ^g

Tabelle 14: Relevante Bindungslängen (in pm), IR-Schwingungen (in cm⁻¹) und NMR-Verschiebungen in DMSO-*d*₆ (in ppm) des Sydnonimins **34**, dem HBF₄-Addukt **44** und dem methylierten Sydnonimin **115**^[186].

^f Die Synthese des methylierten Sydnonimins **115** und die Herstellung des Kristalls erfolgte von ALEXANDER KRAUSE im Rahmen seiner Bachelorarbeit.^[186]

^g Die ¹³C-NMR-Messung wird in CDCl₃ durchgeführt.

2.8 Heterocyclensynthese und Ringtransformationen

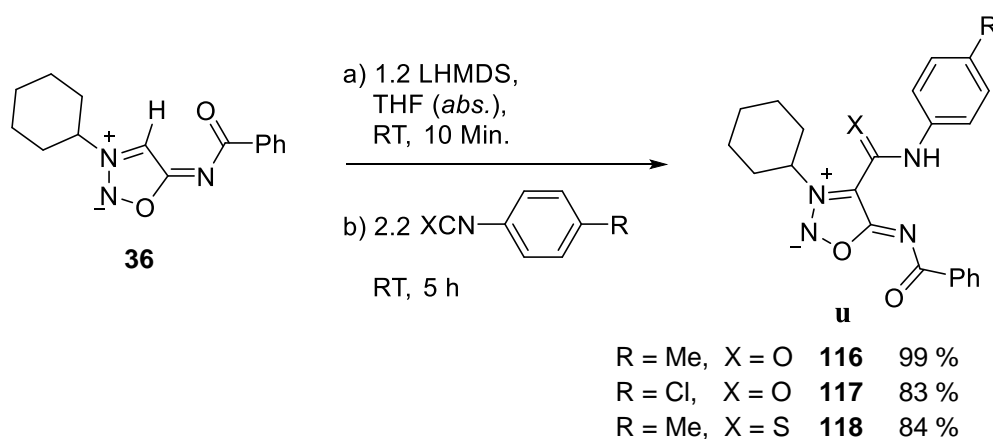
Als weitere Reagenzien für Abfangreaktionen der Sydnonimincarbene werden nun Kohlenstoff- und Stickstoffelektrophile eingesetzt. Diese sollen innerhalb ihres konjugierten Systems wiederum befähigt sein, intermediäre Folgereaktionen zu ermöglichen.

Die heteroatomreichen Sydnonimine sind in der Lage, vielseitige Cycloadditionen und Ringtransformationen einzugehen. Daher sollen im Folgenden weitere Reaktionen gezeigt werden, die Ausblicke auf das Potenzial der Heterocyclenchemie der Sydnonimine ermöglichen.

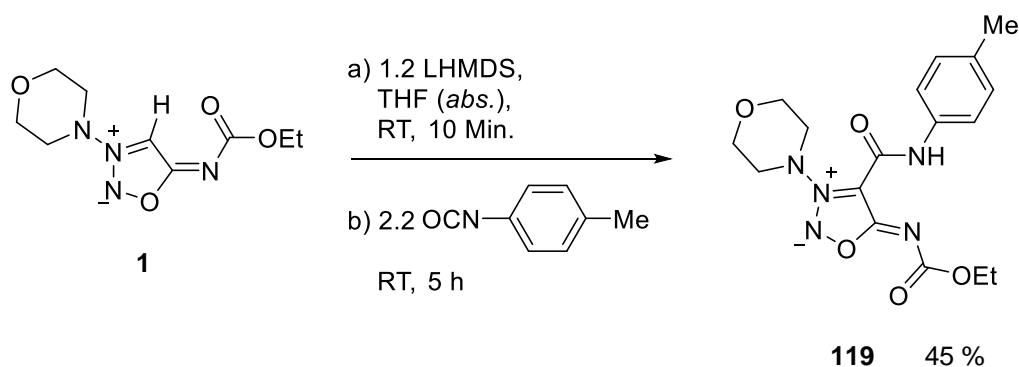
2.8.1 Isocyanate

Gemäß der Literatur reagieren NHCs – z. B. Imidazolylidene, Pyrazolylidene oder Indazolylidene, aber auch Phenyllithium – mit Isocyanaten zu Carbamoylen.^[76,77,187] Auch bei den Reaktionen der Sydnonimine **36** und **1** mit Isocyanaten können die Carbamoylsydnonimine **u** in guten Ausbeuten erhalten werden (**Schema 67** und **Schema 68**). Neben Isocyanaten können analog auch Thioisocyanate als elektrophile Reagenzien verwendet werden.

Werden die Reagenzien ohne die Zugabe von LHMDs unter Rückfluss in THF (*abs.*) erhitzt, ist keine Reaktion zu beobachten. Die Bildung des Sydnonimincarbenes ist demnach notwendig, um einen nucleophilen Angriff zu ermöglichen.

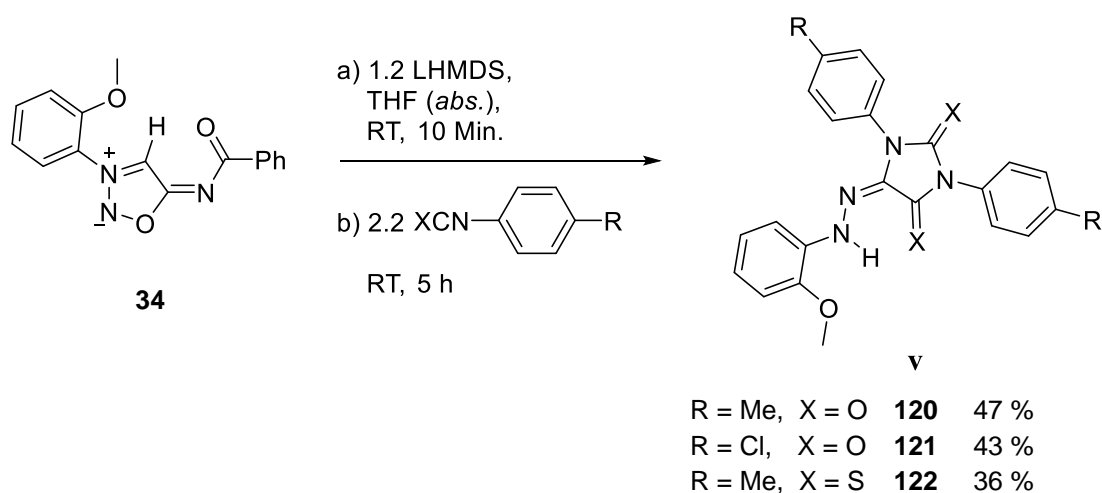


Schema 67: Synthese von 4-Carbamoylsydnoniminen **u**.



Schema 68: Synthese von 4-Tolylcarbamoylmolsidomin **119**.

Verwunderlich ist, dass die Wahl der Substituenten weitreichende Folgen auf die Zielmoleküle hat. Wird statt des Cyclohexylsubstituenten ein 2-Methoxyphenylrest verwendet, so ist bei der Umsetzung mit den entsprechenden Iso- bzw. Isothiocyanaten eine Ringtransformation mit intermediärer Umlagerung zu den farbintensiven Hydrazonen **v** zu beobachten (**Schema 69**).



Schema 69: Bildung von Arylhydrazonen **v** durch Reaktion von Sydnoniminen **a** mit Isocyanaten.

Eine Optimierung der Ausbeuten sowie andere Reaktionsprodukte, die in diesem Kapitel beschrieben werden, können weder durch Variation der Reaktionstemperatur noch durch Variation der Isocyanat-Äquivalente erreicht werden. Zudem kann eine Hydrazone-Produktbildung ausgehend vom Cyclohexylsydnonimin **38** bei Änderung der Reaktionsbedingungen ebenfalls zu keiner Zeit beobachtet werden.

Die Strukturaufklärung erfolgt röntgenkristallographisch (**Abbildung 27**):

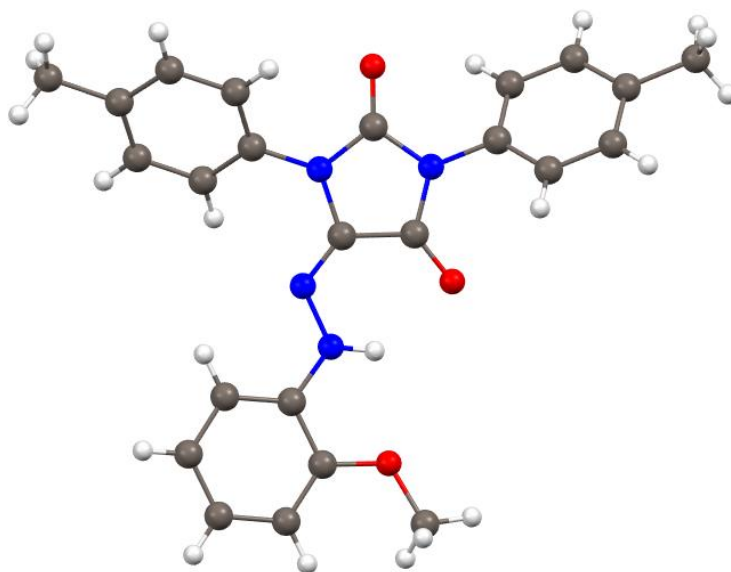
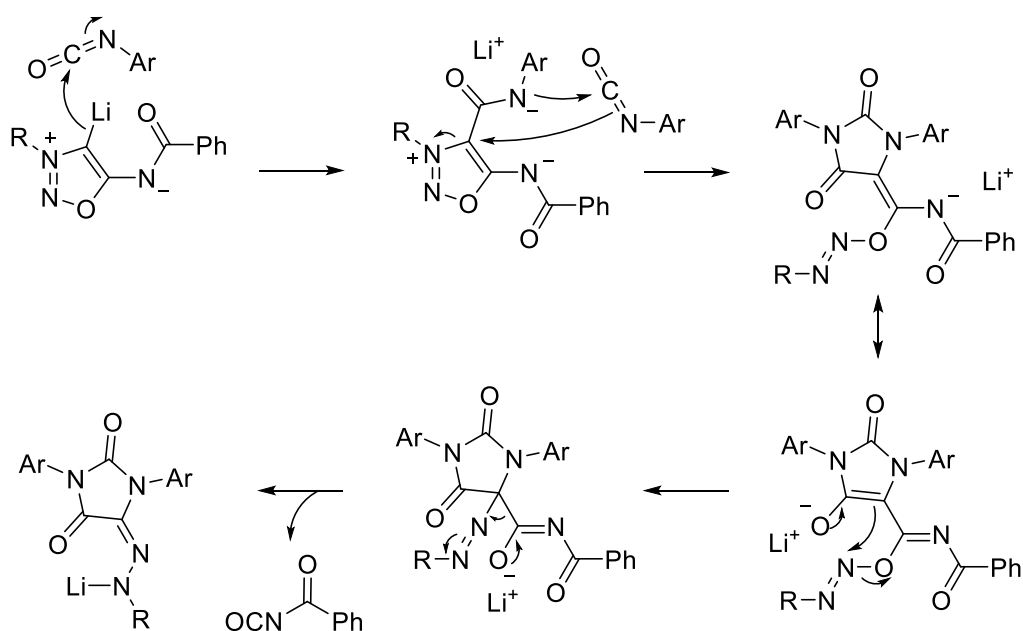


Abbildung 27: Röntgenstrukturanalyse des Arylhydrazones **120**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 355): N1–C2: 137.98(14), N1–C5: 141.06(13), C2–O2: 121.33(13), C2–N3: 141.04(14), N3–C4: 138.98(14), C4–O4: 121.92(14), C4–C5: 146.93(15), C5–N6: 128.63(14), N6–N7: 134.11(13), O4–H7: 212(1), O14–H7: 227(1) pm.

Der röntgenkristallographischen Untersuchung sind Wasserstoffbrückenbindungen des Hydrazonprotons zum Carbonylsauerstoffatom (212 pm) und zum Methoxysauerstoffatom (227 pm) zu entnehmen.

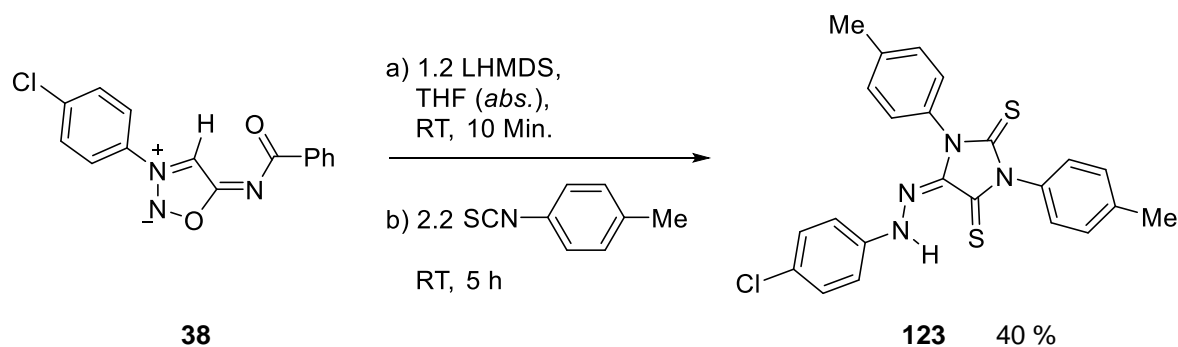
Ein Vorschlag zur komplexen mechanistischen Betrachtung ist in **Schema 70** dargestellt. Dabei wird der aufgestellte Mechanismus unter Heranziehung von DFT-Rechnungen postuliert.^[188]



Schema 70: Vorgeschlagener Mechanismus zur Arylhydrazonbildung.

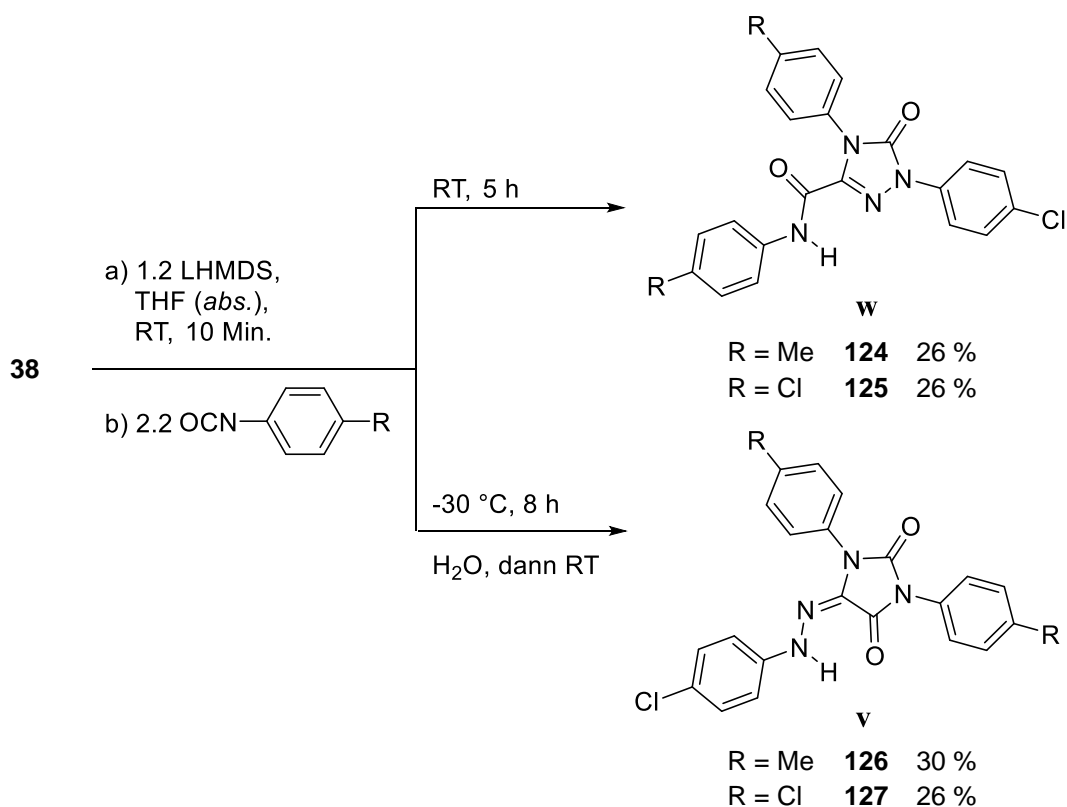
Zunächst erfolgt der nucleophile Angriff des Sydnonimincarbens an das elektrophile Isocyanatkohlenstoffatom, welches dann ein zweites Isocyanat-Molekül angreift. Durch Ringöffnung wird eine intramolekulare Umlagerung der Stickstoffatome eingeleitet. Eine intermediäre Spiroz Zwischenstufe mit anschließender Ringöffnung des Oxadiazolrings ist ebenfalls denkbar. Die Bildung des Benzoylisocyanats als Abspaltungsprodukt kann in Form von *N*-Benzoyl-*N*-tolylharnstoff als säulenchromatographische Nebenfraktion identifiziert werden. Dies entsteht bei der wässrigen Aufarbeitung durch die Reaktion des Benzoylisocyanats mit unreaktiertem Tolylisocyanat.

Ausgehend vom 4-Chlorphenylsydnonimin **38** kann bei der Verwendung von Tolylisothiocyanat ebenfalls ein Arylhydrazon **v** erhalten werden (**Schema 71**).



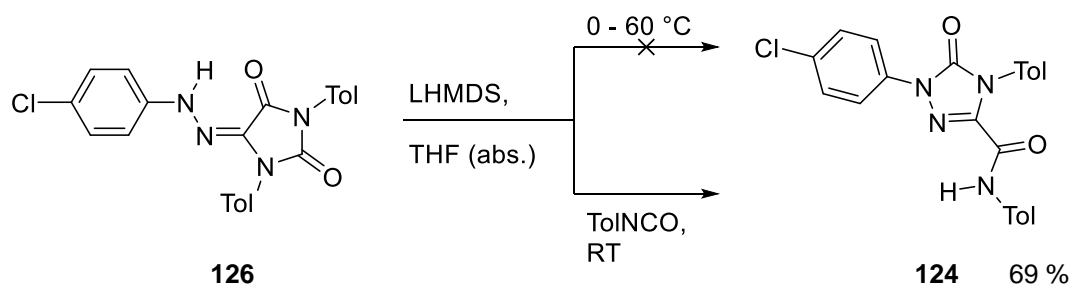
Schema 71: Umsetzung von Sydnonimin **38** mit Tolylisothiocyanat.

Interessant ist jedoch der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktbildung bei der Verwendung von Isocyanaten. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, so werden die Triazole **w** erhalten. Bei einer Reaktionstemperatur von -30 °C mit anschließendem Quenchen der Reaktion mit H₂O wird jedoch die Produktbildung der Hydrazone **v** festgestellt (**Schema 72**).



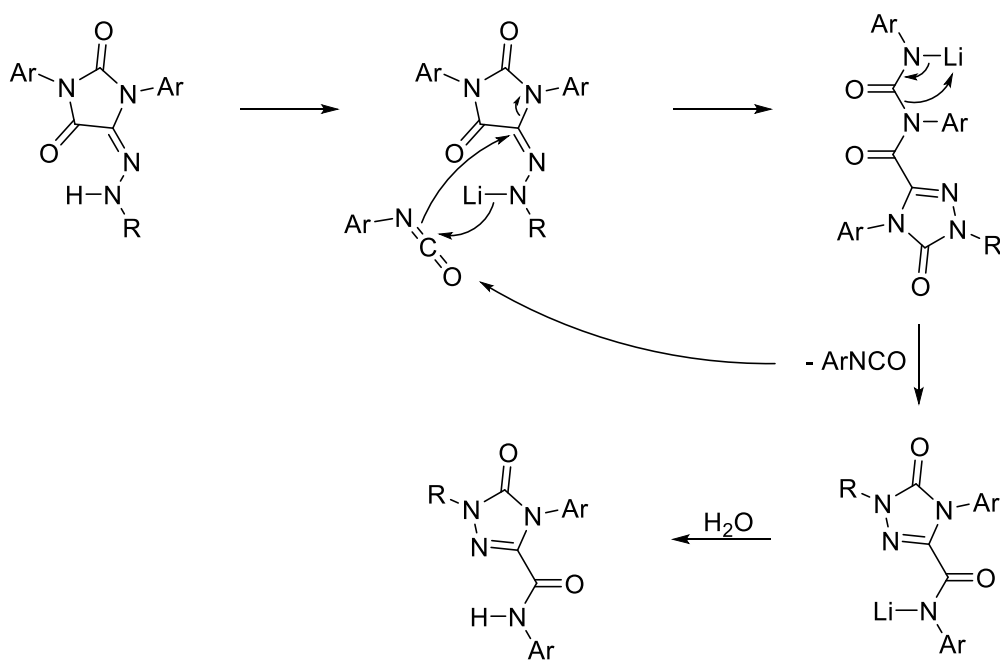
Schema 72: Synthese von Hydrazonen **v** und Triazolen **w** aus Sydnemin **38** mit Arylisocyanaten.

Weiterhin kann gezeigt werden, dass die Bildung der Triazole **w** über die Hydrazonzwischenprodukte **v** abläuft. Dies zeigt die Reaktion des isolierten Hydrazons **126** durch Deprotonierung und Zugabe von Tolylisocyanat zum Triazol **124**, welches die Blindprobe der Reaktion darstellt. Obwohl mechanistisch auch lediglich die Zugabe von LHMDs zur Triazolproduktbildung führen sollte, findet ohne die Zugabe von Arylisocyanat keine Reaktion statt (**Schema 73**).



Schema 73: Umsetzung von Hydrazon **126** zum Triazol **124**.

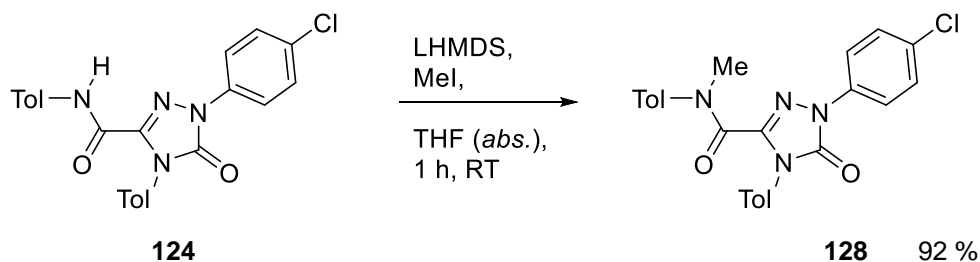
Durch die erhaltenen Erkenntnisse kann nun mechanistisch eine [2+3]-Cycloaddition des deprotonierten Hydrazones mit einem Isocyanatmolekül postuliert werden. Dabei werden der Imidazolidionring geöffnet und ein Arylisocyanatmolekül abgespalten, welches dann erneut an der Reaktion teilnehmen kann.



Schema 74: Mechanismus zur Synthese der 1,2,4-Triazolderivate **w**.

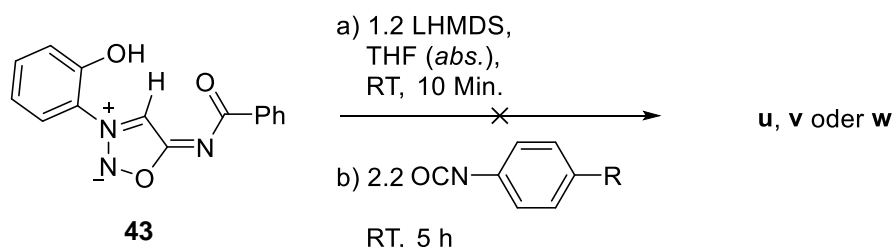
Anzumerken ist, dass die Reaktion der Sydnonimine mit Isocyanaten ohne die Zugabe einer Base auch unter Variation der Reaktionsbedingungen zu keinem Zeitpunkt zur Bildung eines Reaktionsprodukts führt. Die vorangehende Carbenbildung ist essentiell.

Eine Modifizierung der Triazolderivate **w** kann beispielsweise durch Elektrophile im Basischen am Stickstoffatom des Carbamoylrests vorgenommen werden (**Schema 75**). Eine vergleichbare Alkylierung der Hydrazonstickstoffatome mit Methyljodid ist nicht realisierbar.



Schema 75: Methylierung des Carbamoylrests des Triazols **124**.

Ein weiteres Sydnonimin, das mit Isocyanaten umgesetzt wird, ist das 2-Hydroxyphenylsydnonimin **43**. Durch den dianionischen Charakter enthält der Reaktionsansatz ein breites Spektrum an Produkten, von denen keines den Carbamoylen **u**, den Hydrazonen **v** oder Triazolen **w** zugeordnet werden kann (**Schema 76**).



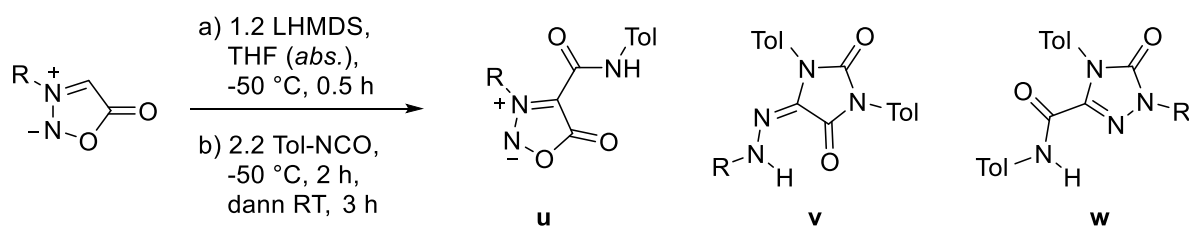
Schema 76: Reaktion des Sydnonimins **43** mit Isocyanaten.

Um dennoch Zugang zum Hydrazonderivat mit einem 2-Hydroxyphenylrest zu erhalten, soll analog zur Demethylierung aus Abschnitt 2.1 mit Aluminiumchlorid in DCM gearbeitet werden. Überraschenderweise kann keine Demethylierung des Hydrazons **120**, sondern eine reduktive Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung zum Imin **129** festgestellt werden (**Schema 77**).



Schema 77: Reduktive Spaltung der Hydrazonyl-Bindung mit Aluminiumchlorid in DCM.

Neben Sydnoniminen sollen nun auch Sydnoncarbene mit Isocyanaten zur Reaktion gebracht werden. Sydnone stellen durch die Möglichkeit CO₂ freizusetzen eine zusätzliche thermodynamische Triebkraft auf, um Ringtransformationen und Cycloadditionen durchzuführen. Die verwendeten Sydnone werden nach den Methoden von LÜCKE^[103] und WIECHMANN^[104] synthetisiert.



Schema 78: Übersicht der Produktbildung bei Reaktion von Sydnonen mit Tolylisocyanat.

Im Gegensatz zu den Sydnoniminen muss bei den Sydnonen die Zugabe von LHMDS bei -50 °C erfolgen, da das Lithium-Addukt bei Raumtemperatur nicht stabil ist.

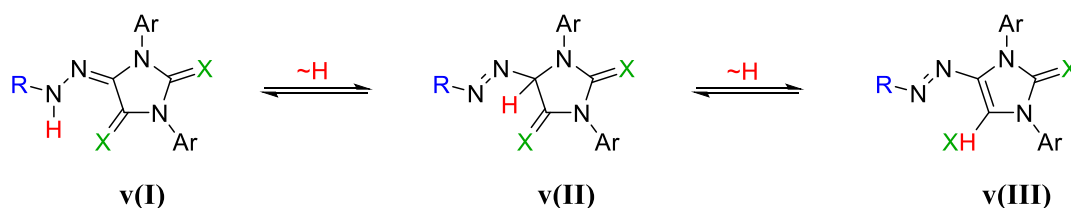
Wird nun ausgehend vom *N*-(*o*-Methoxyphenyl)-sydnon **132** die Reaktion durchgeführt, so kann das 4-Carbamoylsydnon **134** in 76 %iger Ausbeute erhalten werden. Hydrazone **v** oder Triazole **w** werden nicht erhalten.

Demgegenüber zeigt *N*-(*p*-Chlorphenyl)-sydnon **131** bei Reaktionsführung nach **Schema 78** die Bildung des Triazols **124** in 46 %iger Ausbeute (vgl. mit Sydnoniminen: 26 %). Wird die Reaktion bei -50 °C gerührt und mit H₂O gequencht, bevor auf RT erwärmt wird, so wird das Hydrazon **126** in 68 %iger Ausbeute (vgl. mit Sydnoniminen: 30 %) erhalten. Ausgehend von Sydnonen können also höhere Ausbeuten für die Ringtransformation erzielt werden.

Als zusätzliches Edukt wird *N*-Phenylsydnon **130** verwendet. Als Reaktionsprodukt wird das Triazol **133** erhalten (Ausbeute: 39 %).

Die Reaktionen der Sydnonimine und Sydnone mit Iso(thio)cyanaten zeigen den kritischen Einfluss der Substituenten auf das elektronische Grundgerüst und führen somit zu einem breiten Produktspektrum.

Die nähere Betrachtung der Hydrazone lässt anhand von tautomeren Strukturen die interessante Verwandtschaft zu den Azofarbstoffen vermuten (**Schema 79**). Dies erklärt, warum die Verbindungen bereits in sehr geringen Konzentrationen eine intensive Färbung aufweisen (**Abbildung 28**). Mittels 2D-HMBC-NMR-Spektren kann dennoch gezeigt werden, dass bei allen aufgeführten Verbindungen bei Raumtemperatur Tautomer **v(I)** vorliegt.



Schema 79: Tautomere der Imidazoldionhydrazone **v**.

Der Einfluss der Substituenten auf die UV-Absorption (λ_{\max}) und somit auch die wahrgenommene Farbe können **Abbildung 28** und **Tabelle 15** entnommen werden. Dabei zeigen besonders Chalkogene den größten Einfluss. Die Arylreste des Imidazoldion-Fragments hingegen haben nur eine sehr geringe Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften.

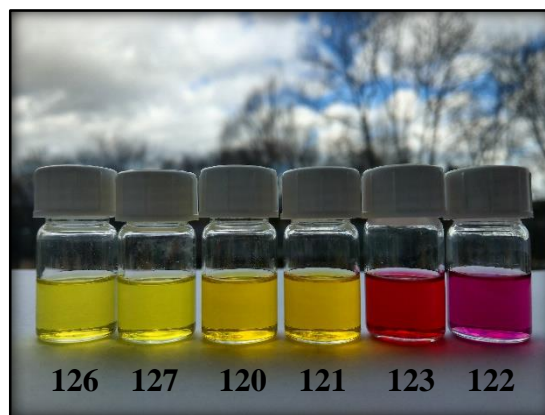


Abbildung 28: Visualisierung der Farbstoffeigenschaften der Hydrazone **v** in CDCl_3 (ca. 1 mg auf 10 mL).

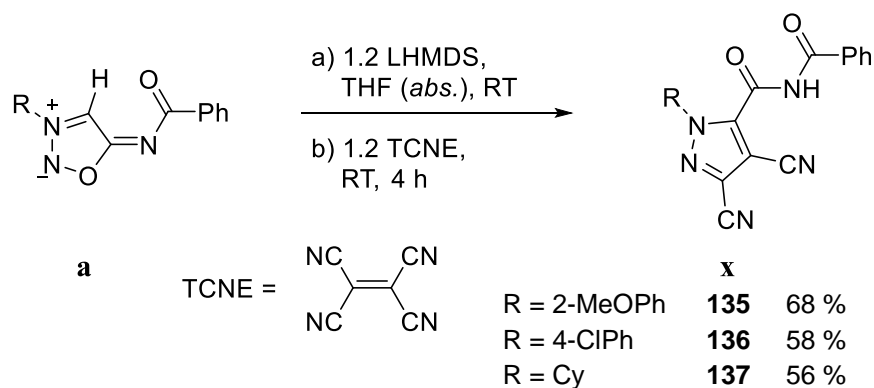
R	Ar	X	# (v)	UV-Bande λ_{\max}	$^1\text{H-NMR}$ N-H
2-MeOPh	MePh	O	120	417	11.35
2-MeOPh	ClPh	O	121	421	11.34
2-MeOPh	MePh	S	122	540	14.36
4-ClPh	MePh	O	126	403	11.07
4-ClPh	ClPh	O	127	405	11.06
4-ClPh	MePh	S	123	521	14.41

Tabelle 15: Übersicht der UV-Bande λ_{\max} (in nm) und der $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung (in ppm).

2.8.2 Tetracyanoethylen

Ein weiteres 1,3-Cyclodipolarophil ist Tetracyanoethylen (TCNE), welches durch vier Nitrilgruppen ein erweitertes π -Elektronensystem aufzeigt. Ebenso können die Nitrilgruppen als Cyanid-Abgangsgruppen fungieren.

Bei der Reaktion der Sydnonimincarbene mit TCNE werden die Cyanopyrazole **x** in moderaten Ausbeuten erhalten (**Schema 80**). Wird die Reaktion ohne die Zugabe von LHMDs bei Temperaturen bis 65 °C durchgeführt, lässt sich keine Reaktion beobachtet.



Schema 80: Synthese von Cyanopyrazolen **x** aus Sydnonimininen **a**.

Die Strukturaufklärung erfolgt röntgenkristallographisch (**Abbildung 29**):

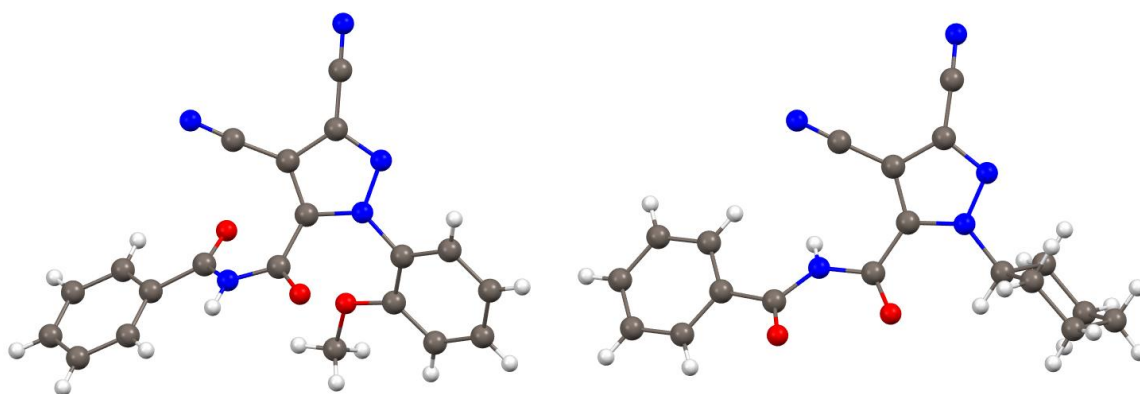
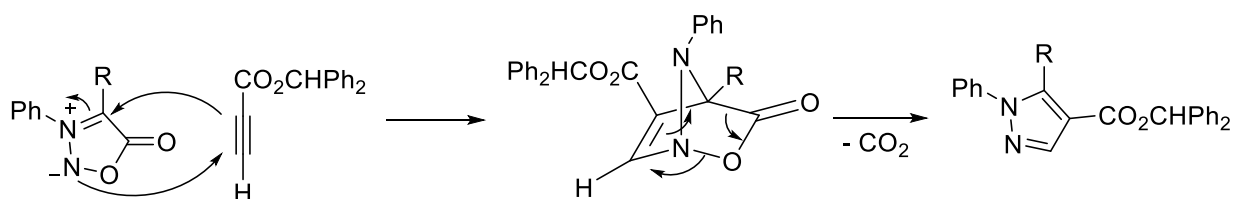


Abbildung 29: Röntgenstrukturanalyse der Pyrazole **135** (links) und **137** (rechts). Es folgen relevante Bindungslängen für **135**: N1-N2: 134.79(13), N2-C3: 132.58(15), C3-C4: 140.73(16), C4-C5: 137.93(16), N1-C5: 135.65(13), C5-C6: 149.23(15), C6-O6: 121.24(13), C6-N7: 136.84(14), N7-C8: 139.59(15), C8-O8: 120.75(15), C3-C31: 143.07(17), C31-N31: 112.96(18), C4-C41: 142.28(16), C41-N41: 113.74(15) pm (kristallographische Nummerierung: S. 361). Es folgen relevante Bindungslängen für **137**: N1-N2: 134.3(2), N2-C3: 132.8(2), C3-C4: 139.9(3), C4-C5: 138.7(3), N1-C5: 135.7(2), C5-C6: 148.6(2), C6-O6: 120.4(2), C6-N7: 139.0(2), N7-C8: 139.4(2), C8-O8: 121.0(3), C3-C31: 143.3(3), C31-N31: 113.9(3), C4-C41: 142.4(3), C41-N41: 113.7(3) pm (kristallographische Nummerierung: S. 366).

Die Synthese von Pyrazolen (und Dihydropyrazolen) aus Alkinen (und Vinylen) ausgehend von Sydnonen unter CO₂-Abspaltung wird zahlreich in der Literatur gezeigt.^[189–191]

Der Zugang der biologisch interessanten Cycloadditionsprodukte erfolgt dabei nicht über die deprotonierten Carbenspezies. Mechanistisch wird postuliert, dass ein Angriff des N2-Stickstoffatoms an das Dipolarophil vorangeht, welches dann durch Delokalisierung der π -Elektronen am elektrophilen C4-Kohlenstoffatom unter Cyclisierung weiter angreift.^[189–191]

Diese mechanistische Betrachtung kann anhand der regioselektiven Produktbildung der literaturbekannten Beispielreaktion in **Schema 81** verstanden werden:

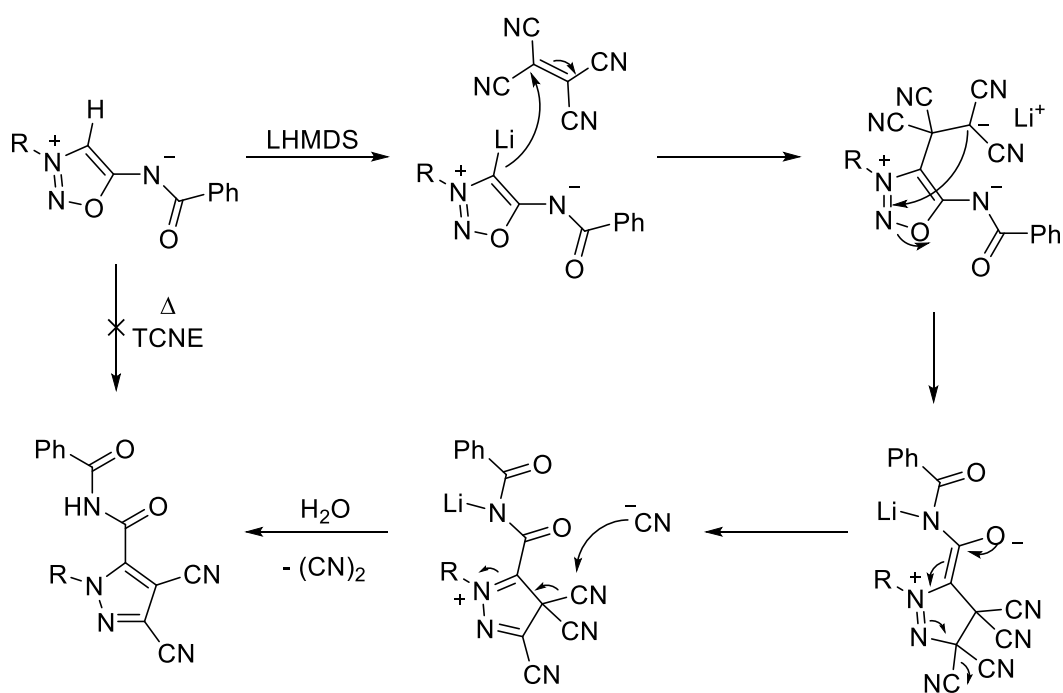


Schema 81: Veranschaulichung der Cycloaddition anhand einer regioselektiven Beispielreaktion.^[189]

Auch ausgehend von Sydnoniminen kann ein analoger Reaktionsverlauf mit cyclischen Alkinen publiziert werden.^[118]

Im Gegensatz dazu erfolgt bei der Reaktion der Sydnonimincarbene mit TCNE der nucleophile Angriff durch das C4-Kohlenstoffatom. Ebenso findet bei der anschließenden Ringöffnung keine Abspaltung des Benzamidrests (bzw. CO₂) statt.

Unter reduktiver Abspaltung von Dicyan, welches beim wässrigen Aufarbeiten zu Cyansäure und Cyanwasserstoff reagiert, kann anschließend das aromatische, thermodynamisch stabile Pyrazolprodukt **x** erhalten werden (**Schema 82**).

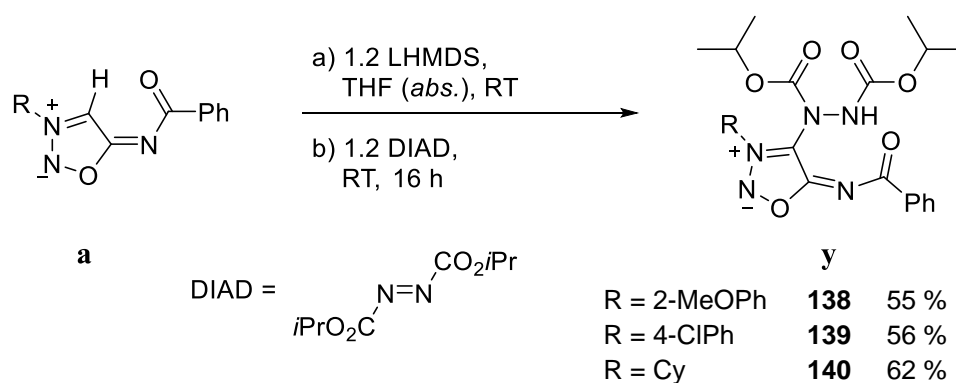


Schema 82: Mechanismus zur Bildung der Cyanopyrazole **x**.

2.8.3 Diisopropylazodicarboxylat

Weiterhin wird Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) als Reagenz verwendet. DIAD besitzt elektrophile Stickstoffatome und kann als MICHAEL-Akzeptor sowie als Cyclopolarophil verwendet werden.

Obwohl bei der Reaktion von Sydnonimincarbenen mit DIAD keine 1,3-dipolare Cycloaddition zu Tetrazolen stattfindet, kann der nucleophile Angriff des Carbenkohlenstoffatoms auf das Azostickstoffatom gezeigt werden. Es werden 4-Hydrazinylsydnonimine **y** in moderaten Ausbeuten erhalten (**Schema 83**).



Schema 83: Synthese der Hydrazinylsydnonimine **y**.

Der röntgenkristallographischen Strukturanalyse (**Abbildung 29**) kann eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Hydrazinproton und dem O7-Sauerstoffatom des Sydnonimins (206 pm) entnommen werden. Der Oxadiazolring nimmt eine nahezu planare Anordnung zum Benzamidfragment an (Winkel zwischen den Ebenen: 5.6 °). Die Wasserstoffbrückenbindung befindet sich jedoch außerhalb der planaren Ringebene durch die um 81.0 ° verdrehten N-CO₂iPr-Fragmente.

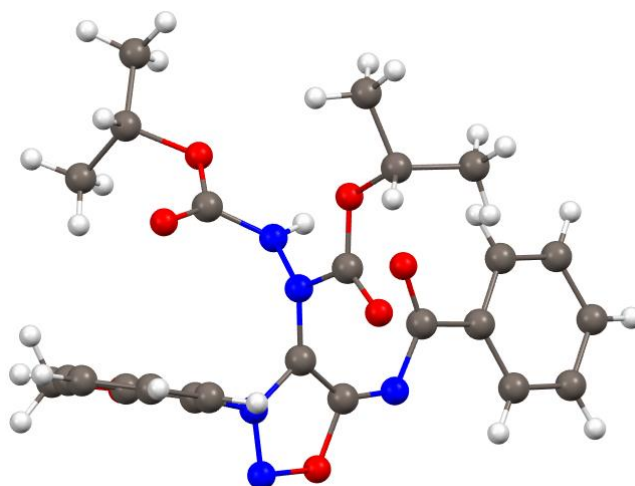
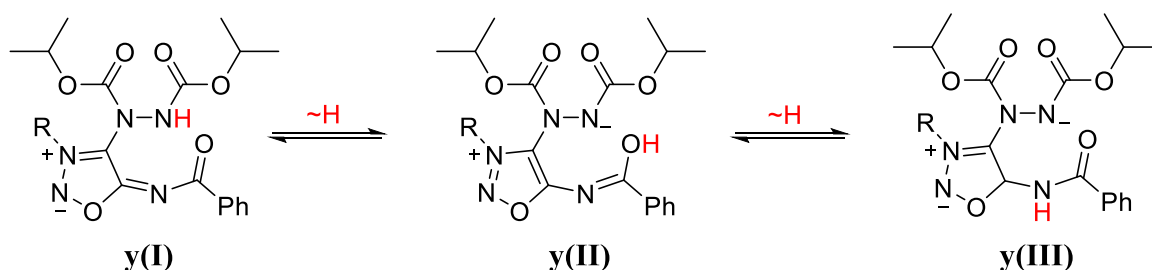


Abbildung 30: Röntgenstrukturanalyse des Hydrazinylsydnonimins **138**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 371): O1-N2: 137.43(12), N2-N3: 129.98(13), N3-C4: 136.08(14), C4-C5: 140.40(15), O1-C5: 138.68(13), C5-N6: 131.01(15), N6-C7: 136.48(14), C7-O7: 123.17(14), C4-N22: 139.34(14), N22-N23: 138.58(12), N23-H23—O7: 206(1) pm.

Obwohl die Röntgenstrukturanalyse das acide Proton am Hydrazinstickstoffatom lokalisiert, kann dem NMR-Spektrum ein Tautomerengemisch entnommen werden. Die drei plausibelsten Tautomere werden in **Schema 84** aufgeführt.



Schema 84: Tautomerie der Hydrazinylsydnonimine y.

Zur näheren Untersuchung der Tautomerie erfolgen NMR-spektroskopische Temperaturexperimente. Dabei werden die Proben in wasserfreiem deuteriertem DMSO vermessen. Die Messexperimente sollen nun am Beispiel vom Hydrazinylsydnonimin **138** diskutiert werden. Es folgen Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Messtemperaturen (**Abbildung 31** und **Abbildung 32**).

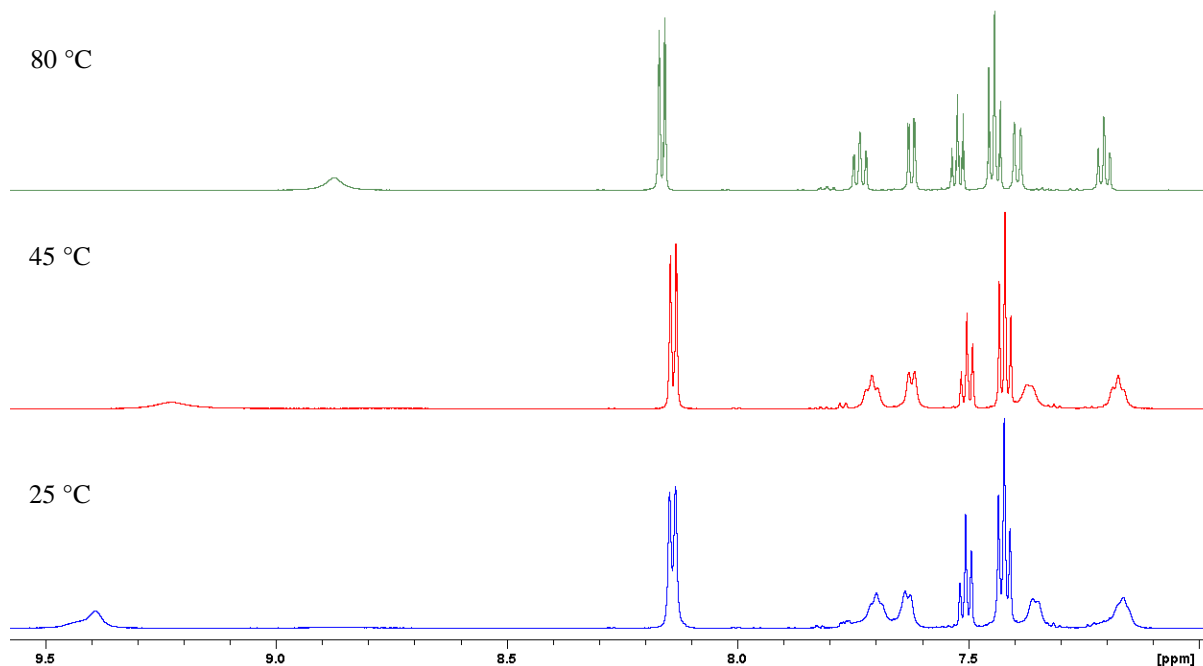


Abbildung 31: Ausschnitt der ^1H -NMR-Messung vom Hydrazinylsydnomin **138** (Teil 1).

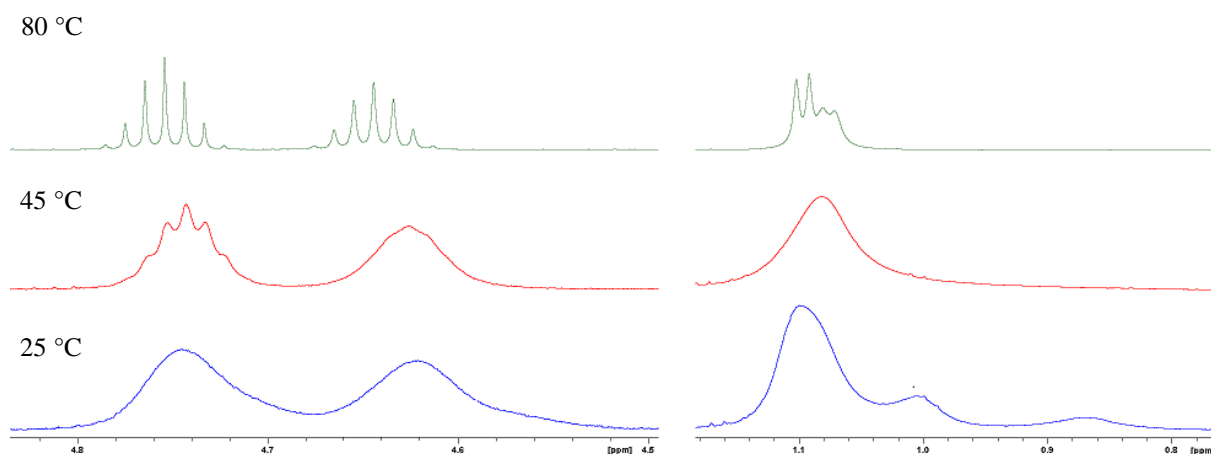


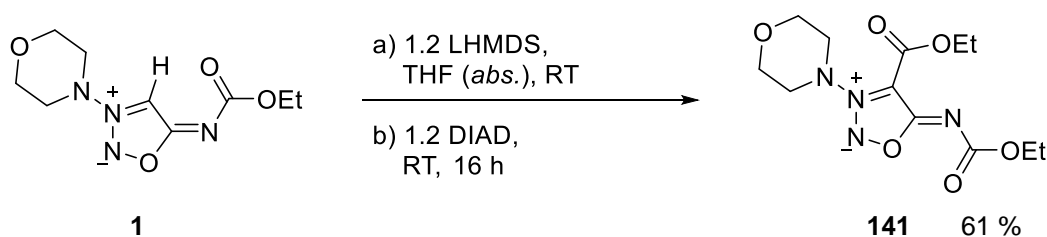
Abbildung 32: Ausschnitt der ^1H -NMR-Messung vom Hydrazinylsydnomin **138** (Teil 2 und Teil 3).

Den ^1H -NMR-Spektren kann entnommen werden, dass bei Raumtemperatur durch das Tautomerengemisch nicht nur eine Signalverbreiterung vorliegt, sondern auch, dass das acide Proton mehrere Signale im Bereich von 8.5 bis 9.5 ppm besitzt.

Durch das Erhitzen der Probe kann das thermodynamische Gleichgewicht zum Tautomer **y(I)** verschoben werden (durch 2D-HMBC-Spektren bei 80 °C nachgewiesen). Dies äußert sich durch eine definierte Signalaufspaltung, da nun kein Tautomerengemisch mehr zu einer Signalüberlagerung und damit zu breiten Signalen führt. Bei Abkühlung der Probe auf 25 °C wird das abgebildete Ausgangsspektrum erhalten. Eine Zersetzung, z. B. durch Abspaltung von N_2 oder CO_2 beim Erwärmen, ist nicht zu beobachten.

Überraschenderweise führt die Reaktion von Molsidomin (**1**) mit DIAD reproduzierbar nicht zur Bildung von Hydrazinylmolsidomin, sondern zur intermolekularen Acylierung der C4-Position (**Schema 85**). Eine derartige Umacylierung kann bei keiner anderen durchgeführten Reaktion beobachtet werden.

Im Gegensatz zu anderen Sydnoniminen zeigt Molsidomin einen erhöhten nucleophilen Charakter des N6-Stickstoffatoms (vgl. Abschnitt 2.7). Daher ist anzunehmen, dass DIAD mit dem N6-Stickstoffatom wechselwirkt und somit zur Aktivierung des Carbonylkohlenstoffatoms führt. Dieses kann dann vom Sydnonimincarben intermolekular angegriffen werden.



Schema 85: Intermolekulare Umacylierung der Ethoxycarbonylgruppe.^h

Die Strukturaufklärung erfolgt neben spektroskopischen Methoden ebenfalls röntgenkristallographisch (**Abbildung 33**). Der Morpholinylrest nimmt dabei eine Sesselkonformation an.

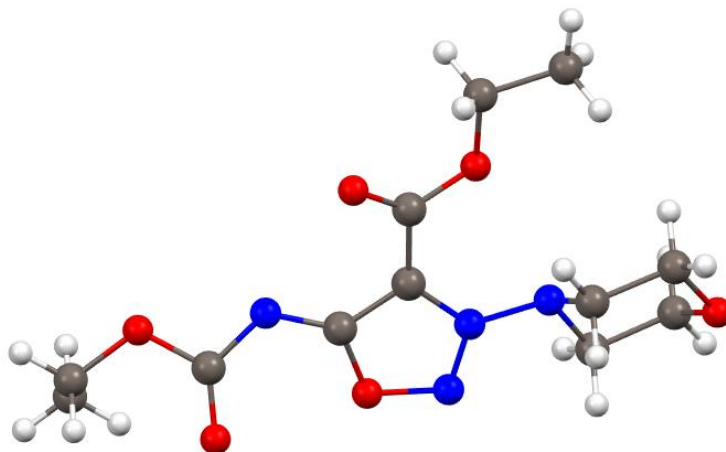
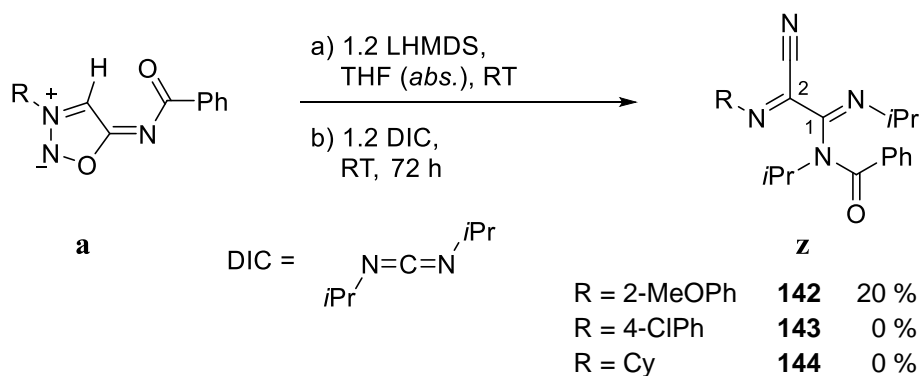


Abbildung 33: Röntgenstrukturanalyse des Ethoxycarbonylmolsidomins **141**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 377): O1-N2: 137.76(11), N2-N3: 129.85(12), N3-C4: 136.97(13), C4-C5: 141.09(14), O1-C5: 138.61(12), C5-N6: 129.28(14), N6-C7: 137.60(13), C7-O7: 121.19(34), C4-C17: 146.68(14), C17-O17: 120.70(13), C17-O18: 133.84(13) pm.

^h Die Ausbeute berechnet sich aus maximal zu erreichenden 0.5 Äq.

2.8.4 Diisopropylcarbodiimid

Ferner führt die Reaktion der deprotonierten Sydnonimine mit Carbodiimiden zu einer weiteren Ringtransformationsreaktion (**Schema 86**). Es zeigt sich jedoch, dass nur das 2-Methoxyphenylsydnonimin **34** zur Produktbildung führt und dies auch reproduzierbar nur in geringen Ausbeuten.



Schema 86: Reaktion von Sydnoniminen **a** mit Diisopropylcarbodiimid.

Die Struktur des Produkts **142** wird röntgenkristallographisch aufgeklärt (**Abbildung 34**). Dabei zeigen die zwei Iminfragmente verschiedene Konfigurationsisomeren. Das Isopropylimin in 1-Position liegt als *Z*-Isomer und das 2-Methoxyphenylimin in 2-Position als *E*-Isomer vor.

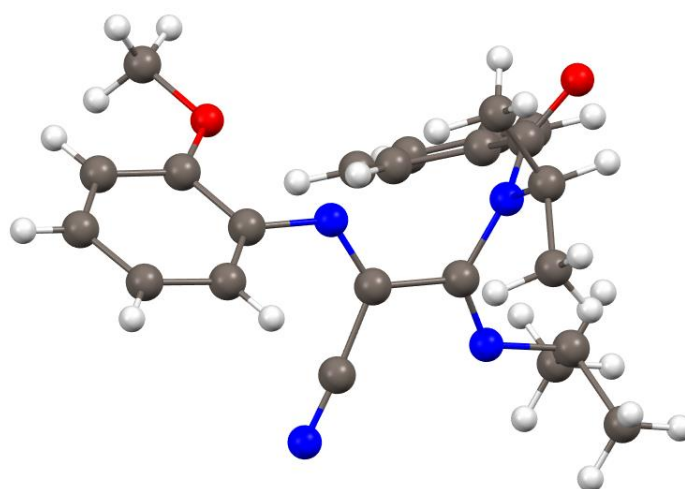
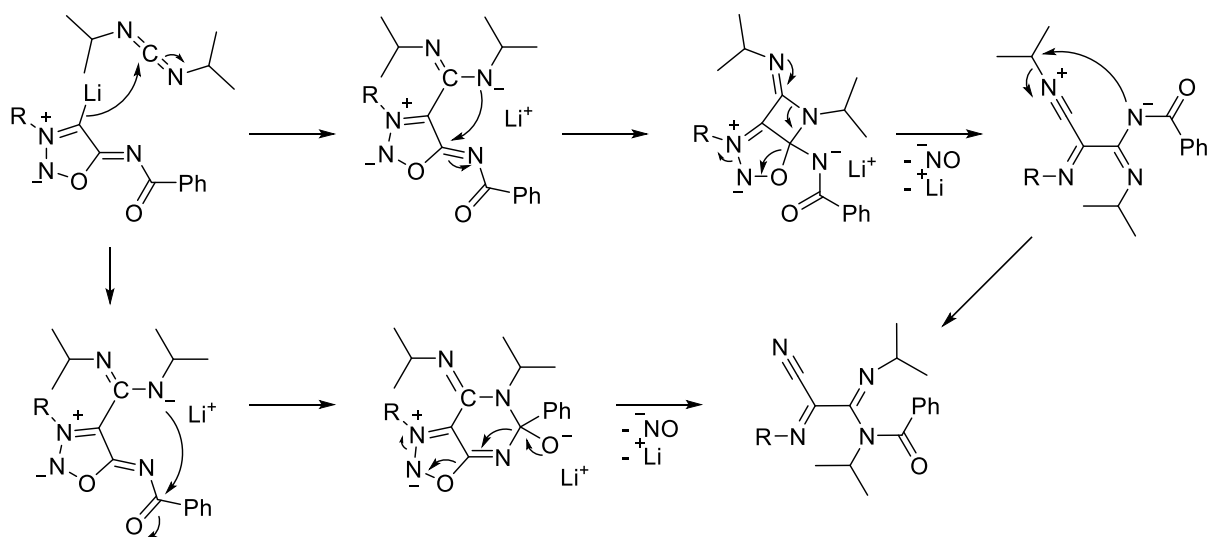


Abbildung 34: Röntgenstrukturanalyse des *Bisiminonitrils* **142**. Es folgen relevante Bindungslängen (kristallographische Nummerierung: S. 382): N1-C2: 127.19(14), C2-C3: 149.52(15), C3-N4: 143.29(13), N4-C5: 137.57(14), C5-O5: 122.71(13), C3-N31: 126.66(14), C2-C21: 146.49(15), C21-N21: 114.51(15) pm.

Für die Produktbildung **z** sind zwei mechanistische Wege denkbar (**Schema 87**). Zunächst könnte eine Reaktion über eine [2+2]-Cycloaddition angenommen werden. Dabei greift das nucleophile Carbenkohlenstoffatom am Carbodiimid an. Daraus resultiert unter Delokalisierung der Bindungselektronen zum Stickstoffatom ein Angriff am C5-Kohlenstoffatom des Oxadiazolrings. Durch Ringöffnung und einhergehende Stickstoffmonoxid-Freisetzung wird das *Bisimin* gebildet. Die Umlagerung der Isopropylgruppe zum Benzamid schließt unter Ausbildung des Nitrils die Produktbildung ab. Weiterhin denkbar ist ein nucleophiler Angriff des Carbodiimid-Stickstoffatoms am Carbonylkohlenstoffatom. Dabei wird die Produktbildung unter Umcyclisierung und Stickstoffmonoxid-Abspaltung erreicht. Die Abspaltung des Stickstoffmonoxids erfolgt über das instabile Nitroxyl-Anion^[192,193], welches anschließend zu Distickstoffmonoxid^[193] kondensieren kann (auch das dimere Hyponitrit^[194] ist als Intermediat plausibel).



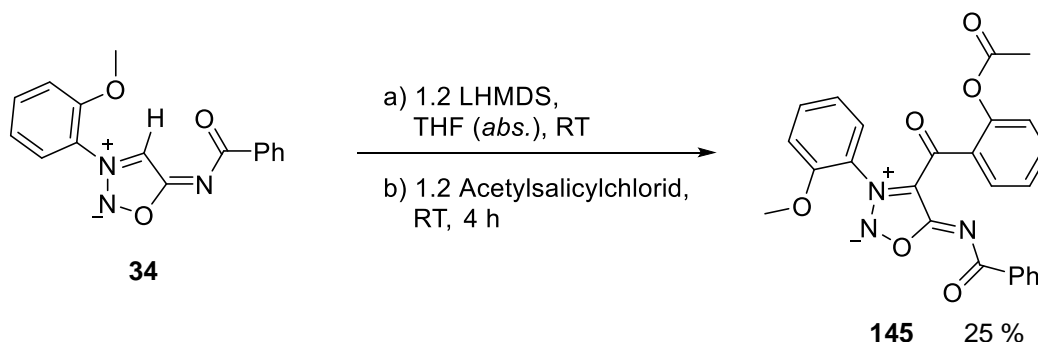
Schema 87: Postulierter Mechanismus zur Synthese von *Bisiminonitrilen z*.

Eine Ringöffnung unter Abspaltung von Stickstoffmonoxid lässt sich ebenfalls in Abschnitt 2.6.1 bei der Reaktion von Sulfinylsydnoniminen mit Pyrrolidin beobachten. Dabei geht ein Angriff auf das C5-Kohlenstoffatom voran. Weder eine [2+2]-Cycloaddition noch ein Angriff auf die Benzoyl-Einheit kann zuvor festgestellt werden. Eine mechanistische Aufklärung kann in Zukunft z. B. durch ¹³C-Isotopenmarkierung des C5-Kohlenstoffatoms oder des Carbodiimid-Kohlenstoffatoms erfolgen, um zu zeigen, welches Kohlenstoffatom im Produkt zum Nitril reagiert.

2.8.5 Sonstige Reagenzien

Wie schon von KALININ gezeigt wird, können Lithiumsydnonimine mit Säurechloriden zu Acylsydnonimininen umgesetzt werden.^[195]

Ein besonderes Säurechlorid hinsichtlich biologischer Aktivitäten von modifizierten Sydnonimin-Derivaten ist das Säurechlorid des ASPIRINS®. Die Acetylierung des Sydnonimins **34** mit Acetylsalicylchlorid kann realisiert werden (**Schema 88**).

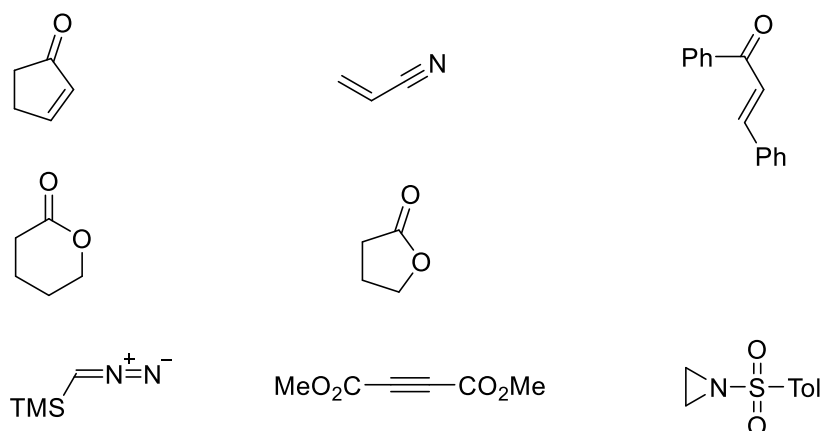


Schema 88: Synthese von Acetylsalicylsydnonimin **145**.

Im Folgenden werden weitere Reagenzien besprochen, die jeweils mit den deprotonierten 2-Methoxyphenyl- und 4-Chlorphenylsydnonimininen (**34** und **38**) umgesetzt werden, wobei jedoch keine Produktfraktion realisiert werden kann.

Die Gründe dafür können Zersetzungen, bzw. das Auftreten einer sehr hohen Produktvielfalt sein, aus denen kein Hauptprodukt isoliert werden kann (der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt).

Eine Übersicht über diese Reagenzien folgt in **Schema 89**:



Schema 89: Reagenzienübersicht.

Da die Reaktion der Sydnonimincarbene mit DIAD gezeigt hat, dass MICHAEL-Akzeptoren als elektrophile Reagenzien einsetzbar sind, soll das Potenzial weiterer MICHAEL-Systeme getestet werden. Sowohl 2-Cyclopentenon, Acrylnitril als auch Benzylidenacetophenon zeigen *via* Dünnschichtchromatographie eine sehr hohe Anzahl an polaren Reaktionsfraktionen, von denen kein Hauptprodukt isoliert werden kann.

Vergleichbares Verhalten ist bei der Verwendung von Lactonen der Fall. Eine erwartbare Ringöffnung des Lactons durch den Angriff des Sydnonimins findet nicht statt.

Weitere verwendete dipolarophile Reagenzien sind Trimethylsilyldiazomethan und Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD). Auch hier kann keine Hauptproduktfraktion isoliert werden. Ebenso wird gezeigt, dass eine Cycloaddition der Sydnonimine mit DMAD ohne die Verwendung einer Base bei erhöhten Temperaturen (Rückfluss in THF sowie Toluol) nicht auftritt.

Bei der Reaktion mit Tosylaziridin hingegen lässt sich beobachten, dass keine Reaktion der Reagenzien, z. B. durch Ringöffnung des Aziridins, stattfindet. Die Reaktionsedukte können ohne Anzeichen von Zersetzungen zurückgewonnen werden.

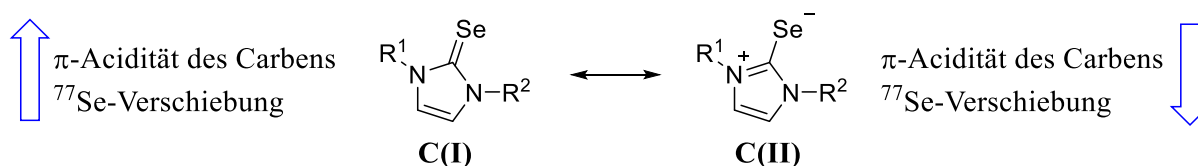
2.9 Donor- und Akzeptoreigenschaften

Ein wichtiges Thema bei den *N*-heterocyclischen Carbenen – besonders bezüglich ihrer Übergangsmetallkomplexe – ist die Einordnung der Donor- und Akzeptoreigenschaften. Eine Vielzahl an spektroskopischen Methoden wird bereits angewendet, um die elektronischen Eigenschaften empirisch zu quantifizieren.^[72]

Berücksichtigt werden muss, dass die Summe aus σ -Donor-, π -Akzeptor- und π -Donoreigenschaften der NHCs die spektroskopischen Messergebnisse beeinflussen. Somit ist es schwierig, anhand der Messdaten ausschließlich auf eine der genannten Eigenschaften zu schließen. Bei der Komplexbildung stehen dann weiterhin nicht nur die elektronischen Eigenschaften des Carbens, sondern auch die der weiteren Liganden des Systems in Konkurrenz.

Wie in Abschnitt 2.2 und 2.10 diskutiert wird, sind große strukturelle Unterschiede zwischen Sydnonimincarbenen und klassischen *N*-heterocyclischen Carbenen, die für spektroskopische Reihen verwendet werden, vorhanden. Dies erklärt auch, warum eine Einordnung anhand der ^{13}C -NMR-Verschiebungen nach HUYNH^[196] sowie eine Einordnung über die Valenzschwingung von CO-Ligandensystemen nach TOLMAN^[197] für Sydnonimine bislang ungeeignet sind.

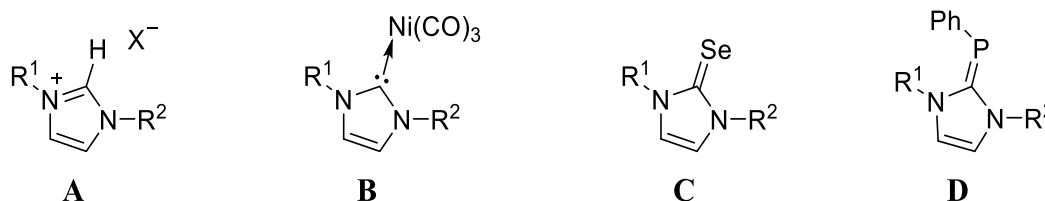
Interessant sind hingegen die nach GANTER^[198] postulierten Korrelationen der ^{77}Se -NMR-Verschiebungen mit den π -Akzeptoreigenschaften von *N*-heterocyclischen Carbenen. Ebenso wird die Abhängigkeit dieser Verschiebungen mit ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Carben-Phosphilidene (**D**) nach BERTRAND^[199] verglichen. Gezeigt wird, dass eine höhere Tieffeldverschiebung der ^{77}Se - sowie ^{31}P -Signale mit der Erhöhung der π -Akzeptoreigenschaften des NHCs korreliert. Dies kann auf die Abhängigkeit des Selen-Kohlenstoff-Bindungscharakters von der π -Acidität des Carbens zurückgeführt werden (**Schema 90**).



Schema 90: Einfluss des NHC- π -Charakters auf die Selen-Kohlenstoff-Bindungsverhältnisse und somit die ^{77}Se -NMR-Verschiebung.^[198] Analog dazu kann die Carben-Phosphiliden-Bindung betrachtet werden.^[199]

Weiterhin zeigt GANTER^[200], dass die σ -Donizität der Carbene über $^1J_{\text{C,Se}}$ -Kopplungskonstanten der Selen-Addukte (**C**) und gleichermaßen über die $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten der protonen tragenden NHC-Vorläufer (**A**) ermittelt werden kann. Je kleiner dabei die Kopplungskonstante ist, desto höher ist die σ -Donizität des Carbenkohlenstoffatoms. Hinzufügend wird von SZOSTAK^[201] sowie von HUYNH^[202] nachgewiesen, dass zwar die ^1H -NMR-Verschiebungen, aber nicht die $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten der Azoliumsalz-Vorläufer (**A**) der Carbene durch die Art des Anions (X^-) oder des Lösungsmittels beeinflusst werden.

Dabei zeigt sich auch, dass σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften in keinem linearen Zusammenhang stehen. So kann z. B. ein NHC mit hoher σ -Donizität sowohl eine hohe als auch eine niedrige π -Acidität besitzen (vgl. **Tabelle 16**).^[200]



Schema 91: Grundstrukturen zur Ermittlung der π -Akzeptoreigenschaften von NHCs nach TOLMAN^[197] (**B**), GANTER^[198] (**C**) und BERTRAND^[199] (**D**).

Es folgt eine Reihe NMR-spektroskopischer Mess- und Literaturdaten ausgewählter NHC-Strukturen zur Einordnung der σ -Donor- und der π -Akzeptoreigenschaften (**Tabelle 16**):

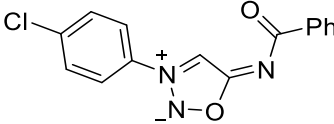
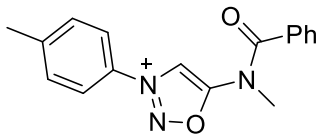

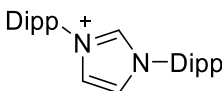
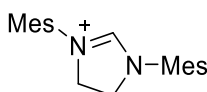
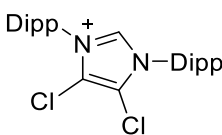
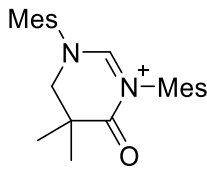
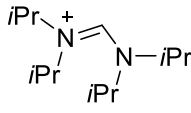
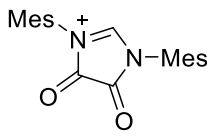
Verbindung	#	Se-Addukt (C)		C _{Carben-H} (A)
		⁷⁷ Se	¹ J _{C,Se}	¹ J _{C,H}
	38	-	-	220
	115	-	-	228 ^[186]
	146	-	-	160
	147	87	-	224
	148	116	219	206
	149	174	239	229
	150	472	-	206
	151	593	-	183 ^[201]
	152	856	221	-

Tabelle 16: Auswahl von Verbindungen zur Einordnung von π -Akzeptoreigenschaften (Se^{77} -NMR-Verschiebungen in ppm) und von σ -Donoreigenschaften ($^1J_{\text{C,Se}}$ und $^1J_{\text{C,H}}$ Kopplungskonstanten in Hz) nach GANTER^[198,200].

Postuliert wird nun, dass ungesättigte NHCs vergleichsweise niedrige π -Akzeptoreigenschaften besitzen und NHCs mit Carbonylfunktionalität benachbart zu den Ringstickstoffatomen π -acide sind. Die freien Elektronen des Stickstoffatoms sind zur Carbonylgruppe delokalisiert und können das leere p_z -Orbital des Carbens schwächer stabilisieren. Daher sind starke

π -Rückbindungen des Metalls notwendig. Dennoch ist das σ -Grundgerüst in der Lage, als σ -Donor zu fungieren.^[198,200] Diese strukturelle Einordnung legt nahe, dass das ungesättigte Sydnonimgrundgerüst ebenfalls nur schwache π -Akzeptoreigenschaften aufweisen sollte.

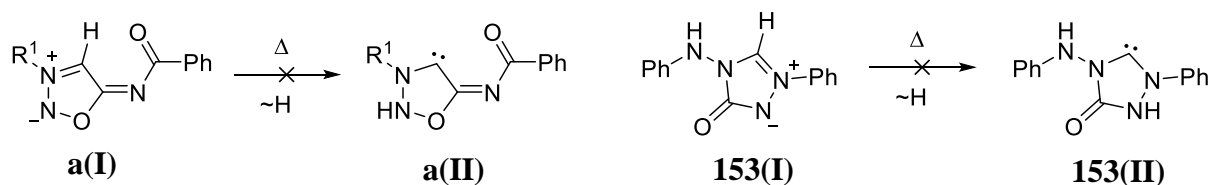
HOMO-LUMO-Betrachtungen (vgl. **Abbildung 10** auf Seite 37) des Carbens zeigen weiterhin große Atomorbitalkoeffizienten in der π -Ebene des Sydnoniminrings, was dazu führt, dass die hohe π -Elektronendichte des Grundgerüsts der Sydnonimincarbene sogar als π -Donor fungieren kann.

Die $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten der Sydnonimine liegen je nach Substituent im Bereich zwischen 118-223 Hz. Eine Lösungsmittelabhängigkeit kann nicht beobachtet werden (in $CDCl_3$, THF- d_8 , MeCN- d_3 und DMSO- d_6 ist die Kopplungskonstante unbeeinflusst).

Die Einordnung nach **Tabelle 16** sagt für die Sydnonimin-NHCs eine verhältnismäßig schwache σ -Donorität voraus. Die abnormalen *N*6-methylierten Sydnonimine zeigen sogar noch einen geringeren σ -Donorcharakter. Sowohl Phenyllithium als auch das acyclische *iso*-Propylamidocarben sind hingegen starke σ -Donoren.

Die in Abschnitt 2.6 gezeigten Methylselenide der Sydnonimine können mit den Selen-Addukten der NHCs (**C**) aus **Tabelle 16** durch die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse nicht repräsentativ verglichen werden.

Das von GANTER^[65] publizierte anionische Triazolon-NHC **154** hingegen weist Sydnonimin-ähnliche Strukturverhältnisse auf. Im Gegensatz zu literaturbekannten anionischen Carbenen^[57,61,64] lassen sich bei beiden Betainen z. B. kein Gleichgewicht mit ihren neutralen Carbentautomeren beobachten (**Schema 92**). Auch sind die Produktbildung der Selenaddukte und die Verwendung als anionischer Ligand bei Übergangsmetallkomplexen vergleichbar.^[65]

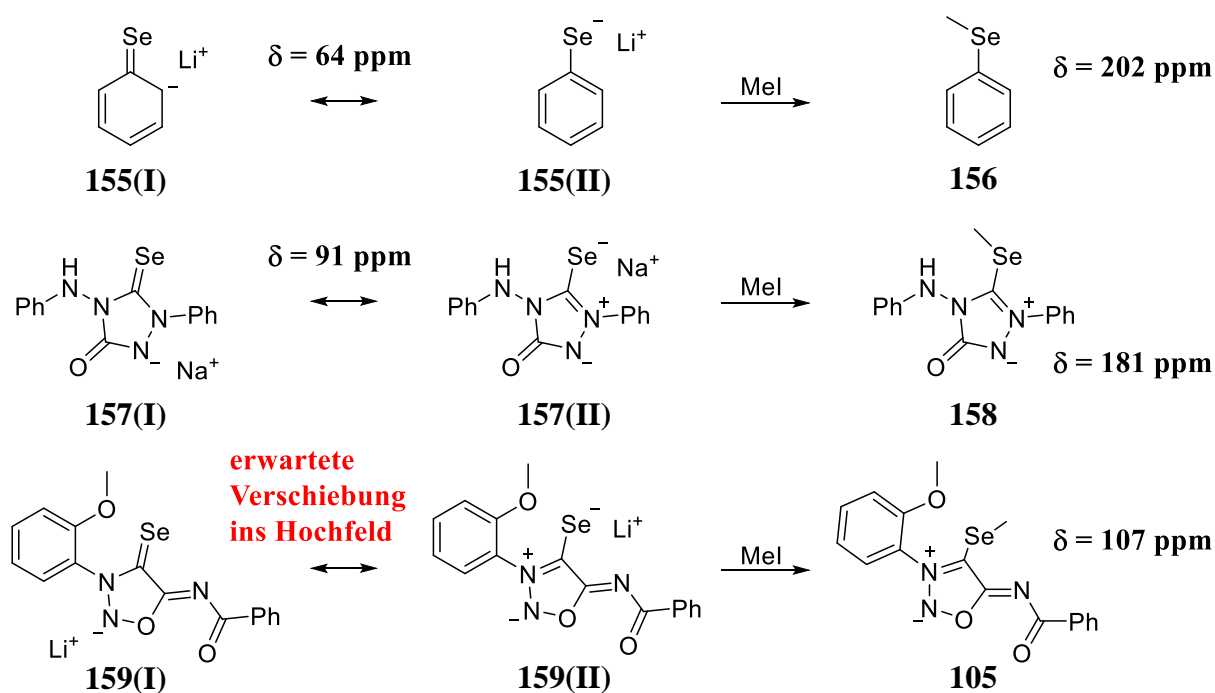


Schema 92: Tautomere Gleichgewichte der Sydnonimine **a** und des Triazolons **153**.

Die postulierten ^{77}Se -NMR-Verschiebungen sollen nun bei der Einordnung des π -Akzeptorcharakters der Sydnonimine helfen. Dabei können auch die anionischen Selenisalze eine Einordnung der Akzeptoreigenschaften nach **Tabelle 16** ermöglichen.

Es werden neben den ^{77}Se -NMR-Verschiebungen des Lithiumphenylselenids^[203] **155** und des Selenoanisols^[204] **156** sowohl die Verschiebungen des Methylselenids^[65] **158** als auch die des isolierten Natriumsalzes^[65] **157** verglichen (**Schema 93**). Eine Isolierung des Sydnoniminselenid-Salzes **159** ist wegen der hohen Wasserempfindlichkeit nicht möglich.

Es wird versucht, *via* NMR-Experiment eine ^{77}Se -Messung der *in situ* generierten Spezies durchzuführen. Da jedoch das Salz **159** in THF eine sehr geringe Löslichkeit aufweist, werden bei der Reaktion große Mengen an Feststoff erhalten. Durch die geringe Konzentration und den Feststoffniederschlag kann kein ^{77}Se -NMR-Signal detektiert werden. Sowohl eine erhöhte Scan-Anzahl als auch die Zugabe von 12-Krone-4 führen zu keinem ^{77}Se -NMR-Signal.



Schema 93: Einfluss der Methylierung von NHC-Selenononen auf die ^{77}Se -NMR-Verschiebung.

Die anionischen Triazolonecarbene **154** werden von GANTER durch das anionische π -Elektronengerüst und die hochfeldverschobenen ^{77}Se -Signale als schwache π -Akzeptoren eingeordnet.^[65] Auch die Hochfeldverschiebungen der Selen-Addukte des Benzols **155** sagen für Phenyllithium nur sehr geringe π -Acidität voraus.

Obwohl eine Messung der ^{77}Se -NMR-Verschiebung des Salzes **159** nicht realisiert werden konnte, ist ebenfalls eine deutliche Hochfeldverschiebung als Tendenz zu erwarten. Zu

schlussfolgern ist dadurch auch eine vergleichsweise geringe π -Acidität für die Carbene der Sydnonimine. Vielmehr können π -Donizitäten durch das elektronenreiche, anionische π -Gerüst und die erwähnte Lage des HOMOs in der π -Ebene am Carbenkohlenstoffatom als plausibel angesehen werden. Um diese Annahme zu verifizieren, fehlt eine größere Menge an experimentellen Daten. Die Verschiebungen der Methylselenide – im Vergleich zu Selenaddukten mit Doppelbindungscharakter – sollten in Zukunft weiter untersucht werden, um eine größere Menge an Vergleichsdaten zu schaffen.

Ebenfalls ist die Einordnung der Donor- und Akzeptoreigenschaften anhand der ^{31}P -NMR-Verschiebungen der NHC-Palladiumkomplexe interessant.

Beim Betrachten der spektrochemischen Reihe^[165] kann Triphenylphosphin als π -Akzeptor eingeordnet werden, welches um π -Rückbindungen mit den Carbenliganden konkurriert.

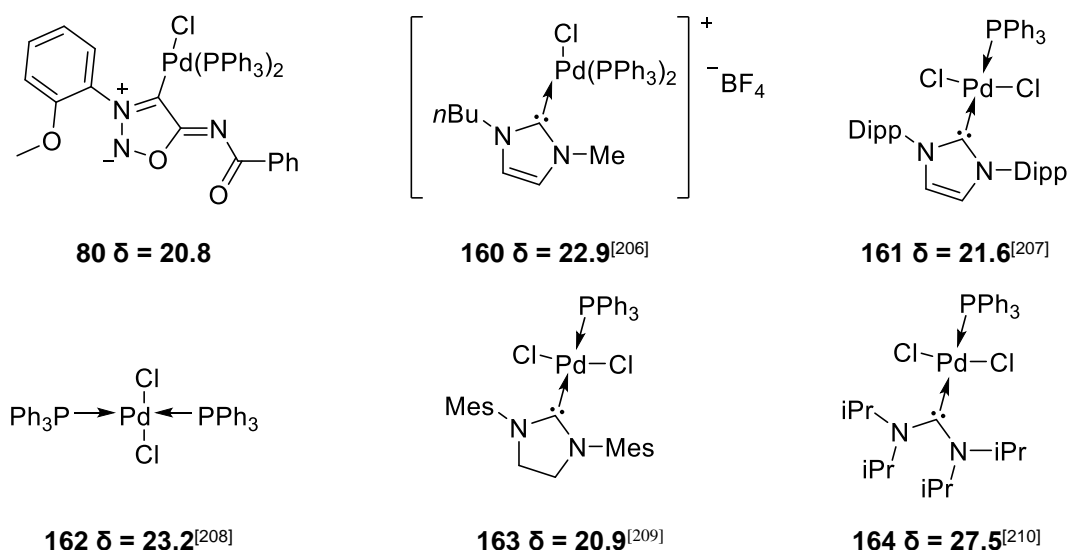
Innerhalb der Reihe der Palladiumkomplexe von Sydnonimincarbenen können beim Vergleich der Substituenten in *N*3-Position erste elektronische Einflüsse auf die ^{31}P -NMR-Verschiebung erkannt werden. Beispielsweise erhöht der 2-Methoxyphenylrest die Elektronendichte am Carbenzentrum und der 4-Trifluormethylphenylrest verringert diese. Fungiert das Carben nun als schwächerer Donor (bzw. stärkerer π -Akzeptor), kompensiert das elektronenärmere Palladiumzentralatom dies durch eine schwächere π -Rückbindung zum Phosphinliganden, was somit zu einer Tieffeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum führt (vgl. der NMR-Verschiebungen auf Seite 48 in **Tabelle 10**). Zu berücksichtigen ist, dass die Phosphinliganden und das Carben um die π -Rückbindungen konkurrieren.

Nun kann ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Verschiebungen mit Literaturwerten durchgeführt werden (**Schema 94**). Dafür wird postuliert, dass sowohl stärkere σ - und π -Donoreigenschaften als auch schwächere π -Akzeptoreigenschaften zur Erhöhung der Elektronendichte und somit zu Hochfeldverschiebungen der Phosphor-NMR-Signale führen. Jedoch konkurrieren die elektronischen Einflüsse der Liganden untereinander, so dass die erhaltene ^{31}P -NMR-Verschiebung als Summe der elektronischen Eigenschaften angesehen werden muss.

Der spektroskopische Vergleich mit Palladiumkomplexen der Literatur zeigt beim Sydnoniminkomplex **80** die weiteste Hochfeldverschiebung. Die größte Tieffeldverschiebung hingegen ist beim Komplex **164** vorzufinden, dessen Carben durch GANTER^[198,200] und BERTRAND^[205] als starker π -Akzeptor und als starker σ -Donor^[201] deklariert wird.

Eine zukünftige Studie zu ^{31}P -NMR-Verschiebungen von NHC-Palladiumkomplexen im Zusammenhang mit Donor- und Akzeptoreigenschaften durch literaturangewandte Methoden

sollte die aufgestellte These empirisch weiter untersuchen.



Schema 94: Auswahl von Palladiumkomplexen zum spektroskopischen Vergleich.

2.10 Anionisches Carben oder Lithiumaryl?

Klassifizierungen und Einordnungen sind in der Chemie wichtig, um gemeinsame Merkmale zusammenzufassen und daraus resultierende Erkenntnisse über physikalische Eigenschaften oder chemisches Verhalten nutzen zu können. Ob solche Klassifizierungen immer sinnvoll sind, zeigt sich angesichts der Fragestellung, ob Sydnonimine als lithiumstabilisierte anionische *N*-heterocyclische Carbene oder viel mehr als nucleophile Lithiumaryle betrachtet werden sollten.

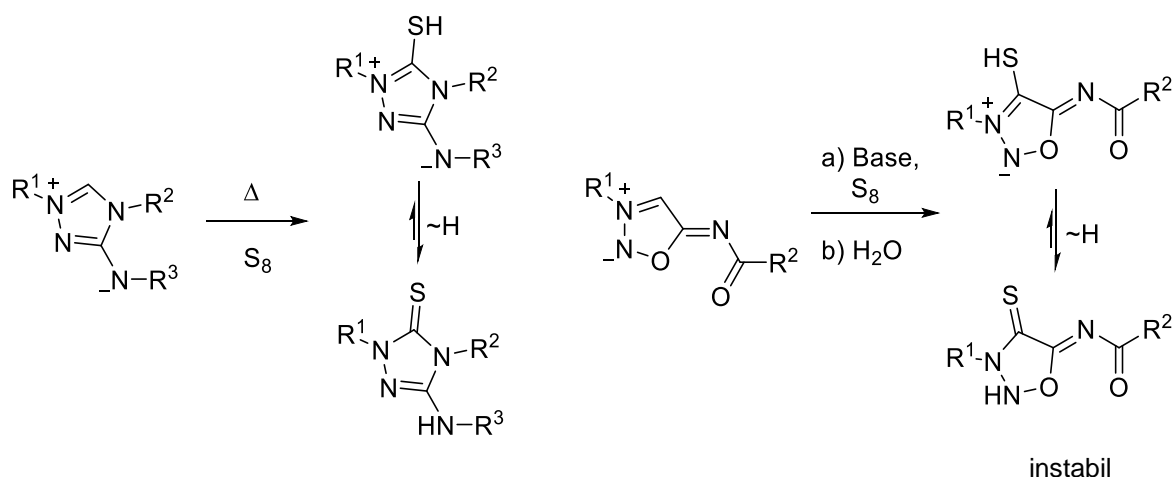
Die vielseitigen Syntheseanwendungen der deprotonierten Sydnonimine haben offenbart, dass die Bindungsverhältnisse bei der Produktbildung im Vergleich zu anderen literaturbekannten klassischen sowie anionischen NHCs Unterschiede zeigen.

Bei literaturbekannten anionischen NHCs spielen besonders tautomere Gleichgewichte eine erweiterte Rolle zur Ausbildung von Doppelbindungen am Carbenkohlenstoffatom.^[35,37,61,78,211]

Dabei wird von FRISON die NHC-Chalkogen-Doppelbindung allgemein als σ -Donor- π -Akzeptorbindung postuliert (unterstützt durch DFT-Rechnungen).^[73]

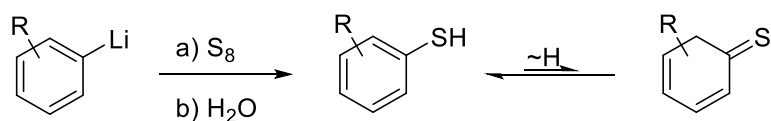
Bei Sydnonimininen hingegen ist es zwar möglich, durch mesomere und tautomere Gleichgewichte Produkte mit Doppelbindungen zu erhalten, dies führt jedoch unumgänglich zur Destabilisierung und somit zur Zersetzung des Oxadiazolrings (**Schema 95**). Daher ist es sinnvoll, lediglich σ -Bindungen aufzubauen und π -Rückbindungen durch Stabilisierung mit Elektrophilen *in situ* (Methylierung bzw. Übergangsmetallkomplexe; Abschnitt 2.6.1) zu

unterbinden.



Schema 95: Tautomere Gleichgewichte von anionischen NHCs mit Schwefel.^[61]

Interessanterweise ist das Verhalten der Sydnonimincarbene vergleichbar mit den Reaktionen des Phenyllithiums (vgl. Abschnitt 2.8.1). So zeigen Derivate des Phenyllithiums ebenfalls die Bildung des Thiols^[212], da eine mögliche Tautomerie (**Schema 96**) unter Aufhebung der Aromatizität thermodynamisch ungünstig ist.



Schema 96: Synthese von Arylthiolen aus Derivaten des Phenyllithiums mit elementarem Schwefel.^[212]

In der Literatur^[213] wird Phenyllithium jedoch ein Carbencharakter zugeordnet und auch die Molekülorbitale (*via* DFT-Rechnungen) zeigen die Verwandtschaft zu ARDUENGO-Carbenen (**Abbildung 35**). Die Lage des HOMOs der Imidazol-2-ylidene und des Phenyllithiums ist mit einem großen Koeffizienten am Carbenkohlenstoffatom in der σ -Ebene lokalisiert. Beim Lithiumsydnonimin hingegen liegt das HOMO delokalisiert im π -Gerüst vor. Beim HOMO-1 ist die Lage der Molekülorbitale entgegengesetzt.

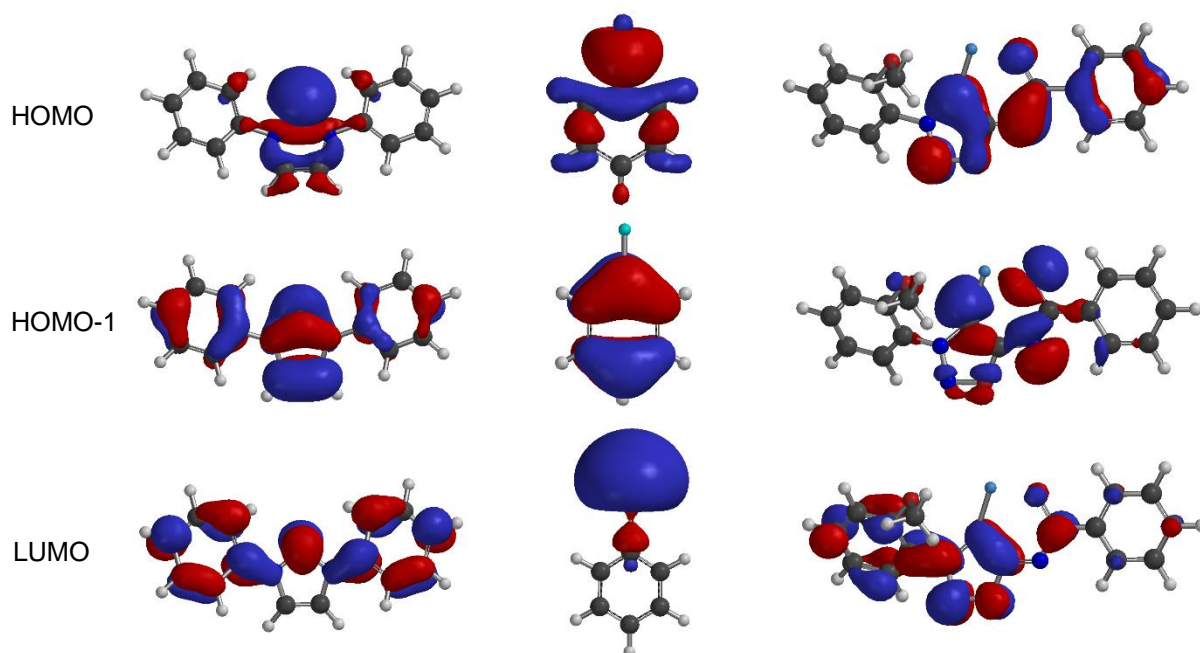
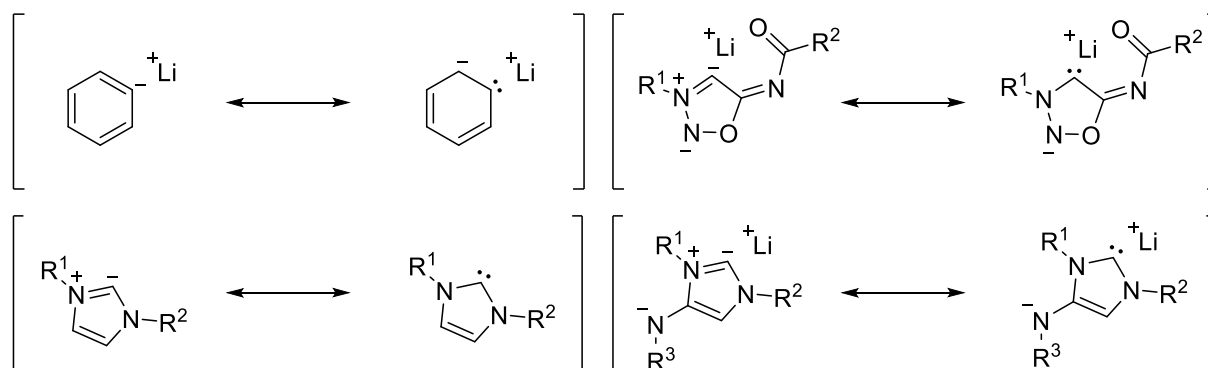


Abbildung 35: Vergleich der Molekülorbitale der Imidazol-2-ylidene (links), von Phenyllithium (Mitte) und der Lithiumsydnonimine (rechts).

Die mesomeren Grenzstrukturen (**Schema 97**) veranschaulichen diese Verwandtschaft weiterhin:

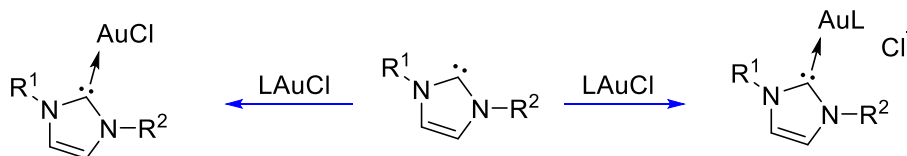


Schema 97: Mesomere Grenzstrukturen von Phenyllithium und NHCs zur Veranschaulichung des postulierten Carbencharakters von Phenyllithium.^[213]

Ein weiteres Merkmal im Forschungsgebiet der *N*-heterocyclischen Carbene ist deren Einsatz als Liganden für die Übergangsmetallchemie. Die Natur des Liganden der unterschiedlichen Carbenklassifizierungen soll am Beispiel von literaturbekannten Übergangsmetallkomplexen (vorzugsweise linearen Gold(I)-Komplexen) verdeutlicht werden.

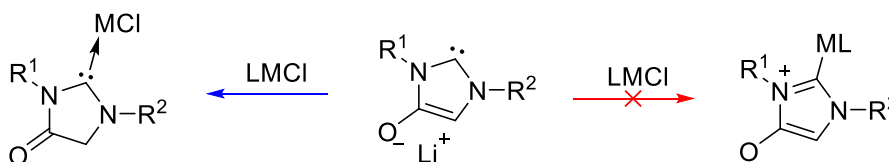
Klassische NHCs koordinieren dabei ausschließlich als neutrale Liganden an das Metallzentralatom.^[166,214] Auch ist es möglich, einen anionischen Liganden zu verdrängen. Dabei werden jedoch kationische Metallkomplexe erhalten, bei denen das NHC weiterhin als

neutraler Ligand agiert (**Schema 98**).^[63,215]



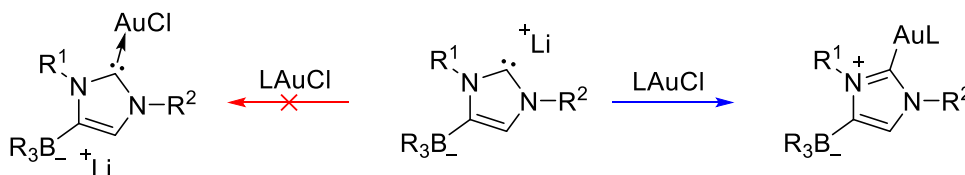
Schema 98: Klassische NHC-Übergangsmetallkomplexe mit neutralen NHC-Liganden.

Weiterhin werden anionische Carbene als neutrale Liganden genutzt, deren Grundgerüst Tautomerien bevorzugen. So zeigen z. B. Imidazol-2-yliden-4-olate Komplexierungen unter Ausbildung von Carbonylgruppen, da das Olatgrundgerüst ein erhöhtes basisches Verhalten aufweist (**Schema 99**). Durch Keto-Enol-Tautomerie werden schlussendlich klassische neutrale NHC-Komplexe erhalten.^[74,216]



Schema 99: Übergangsmetallkomplexe (ausgehend von anionischen NHCs).^[74,216]

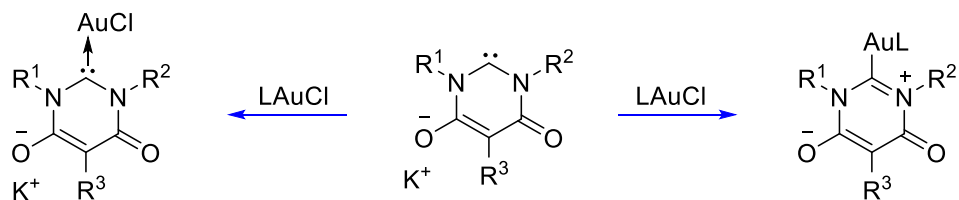
Im Gegensatz dazu stehen anionische NHCs, bei denen kein tautomeres Gleichgewicht vorliegt. Die von TAMM^[69] publizierten Imidazol-2-yliden-4-borane können die negative Ladung durch die besondere Natur der Borverbindung nicht ausgleichen. Daher fungieren diese anionischen Carbene als anionische und nicht als neutrale Liganden in Übergangsmetallkomplexen (**Schema 100**).



Schema 100: Übergangsmetallkomplexe (ausgehend von anionischen NHCs ohne tautomere Gleichgewichte).^[69]

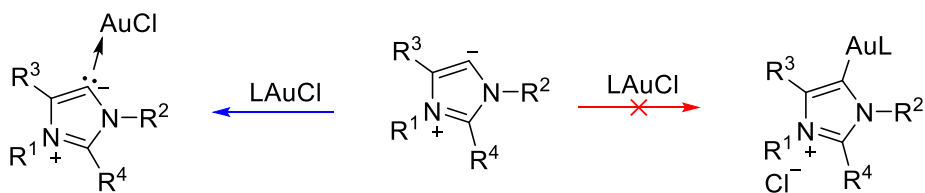
Eine Besonderheit stellen die kreuzkonjugierten Sechsringcarbene mit Malonatgrundgerüst dar. Die negative Ladung ist weitreichend mesomeriestabilisiert, wodurch das Carben sowohl als neutraler als auch als anionischer Ligand verwendet werden kann. Die Natur des Liganden L bestimmt dabei die Produktbildung. Schwache Liganden (z. B. Tetrahydrothiophen) führen zur

Bildung des anionischen Komplexes, bei dem das Carben neutral koordiniert. Bei starken Liganden (z. B. Phosphinliganden) fungiert das eingesetzte Carben als anionischer Ligand unter Bildung eines Goldkomplexes mit Betainstruktur (**Schema 101**).^[57,66–68]



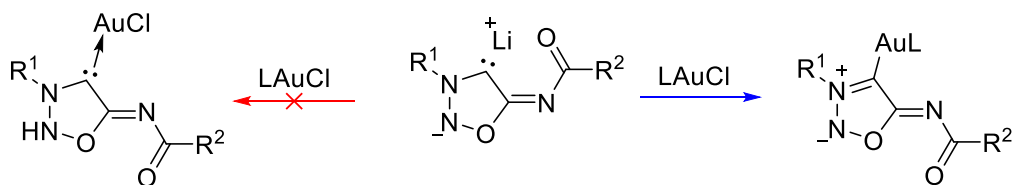
Schema 101: Übergangmetallkomplexe (ausgehend von anionischen NHCs mit Malonatgrundgerüst).

Abnormale Carbene fungieren, trotz der schlecht delokalisierten negativen Ladung, als neutrale Liganden. Entgegen der Erwartung kann eine Bildung von kationischen Komplexen mit anionischem Carbenliganden in der Literatur nicht gefunden werden (**Schema 102**).



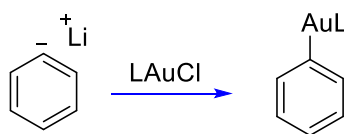
Schema 102: Übergangmetallkomplexe (ausgehend von abnormalen NHCs).^[46,217]

Im Verlauf dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Carbene der Sydnonimine ausschließlich als anionischer Ligand auftreten. Ein tautomeres Gleichgewicht kann zu keinem Zeitpunkt beobachtet werden (**Schema 103**).



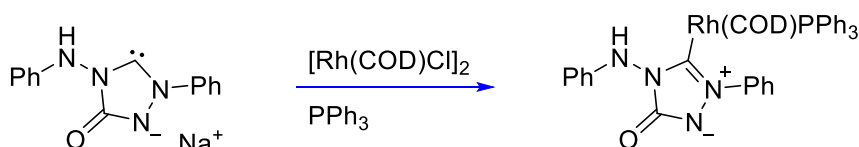
Schema 103: Sydnonimin-Übergangmetallkomplexe (ausgehend von anionischen NHCs).

Gleiche Koordinationseigenschaften zeigen Phenyllithium^[218] und andere deprotonierte Aryle (z. B. Thiophen^[219]). Die Komplexbildung mit Lithiumarylen erfolgt dabei stets durch den Austausch des anionischen Liganden (**Schema 104**).



Schema 104: Aryl-Übergangsmetallkomplexe.^[218]

Die wenig erforschten Triazolon-NHCs weisen strukturelle Verwandtschaft mit den Sydnoniminen auf (vgl. Abschnitt 2.9). Diese können ebenfalls als anionische Liganden eingesetzt werden.^[65]



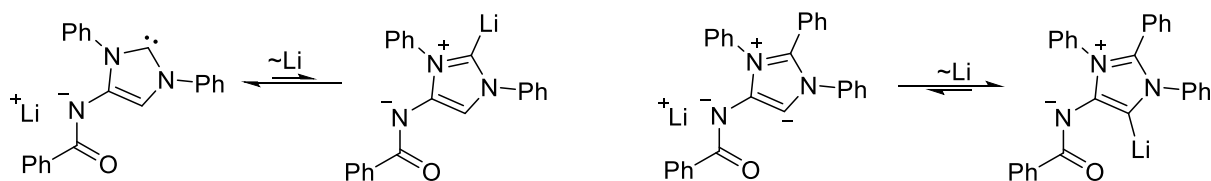
Schema 105: Rhodium(I)komplexe (ausgehend von anionischen NHCs mit Triazolongrundgerüst).^[65]

Der Vergleich der Koordinationseigenschaften zeigt nun deutlich, dass Lithiumaryle bei der Produktbildung große Überschneidungen mit anionischen NHCs zeigen, die keine tautomeren Gleichgewichte favorisieren. Dennoch unterscheiden sie sich insofern, dass die Verwendung als anionische Liganden bei den NHCs die Ausbildung von Betainstrukturen und bei Lithiumarylen die Ausbildung von neutralen Strukturen zur Folge hat. Auch können *N*-heterocyclische Carbene durch Donor- und Akzeptoreigenschaften wesentlich zur Stabilität der Übergangsmetallkomplexe beitragen.

Obwohl die Natur des Liganden (ob neutral oder anionisch) keinen Einfluss auf die NHC-Metall-Bindungslänge oder die Koordinationspolyeder hat, ist das Koordinationsverhalten dennoch wichtig, um selektive Synthesestrategien zu entwickeln. So können Übergangsmetallkomplexe nach Wunsch mit anionischen und neutralen Liganden, unter Berücksichtigung der jeweiligen Donor- und Akzeptoreigenschaften, modifiziert werden, um optimale Anwendungsziele zu realisieren.

In Aussicht für zukünftige Arbeiten können weiterhin anionische und anionisch abnormale Carbene gestellt werden, die am exocyclischen Stickstoffatom acyliert sind und durch das delokalisierte π -Elektronensystem eine Stabilisierung der negativen Ladung aufweisen (**Schema 106**). Die DFT-berechneten Molekülorbitale (**Abbildung 36**) indizieren hohe Vergleichbarkeit mit den Carbenen der Sydnonimine (**Abbildung 35**). Diese Verbindungen

sollten hinsichtlich des Potenzials im Forschungsgebiet der *N*-heterocyclischen Carbene weiter erforscht werden.



Schema 106: *N*-Acylierte anionische NHC-Verbindungen.

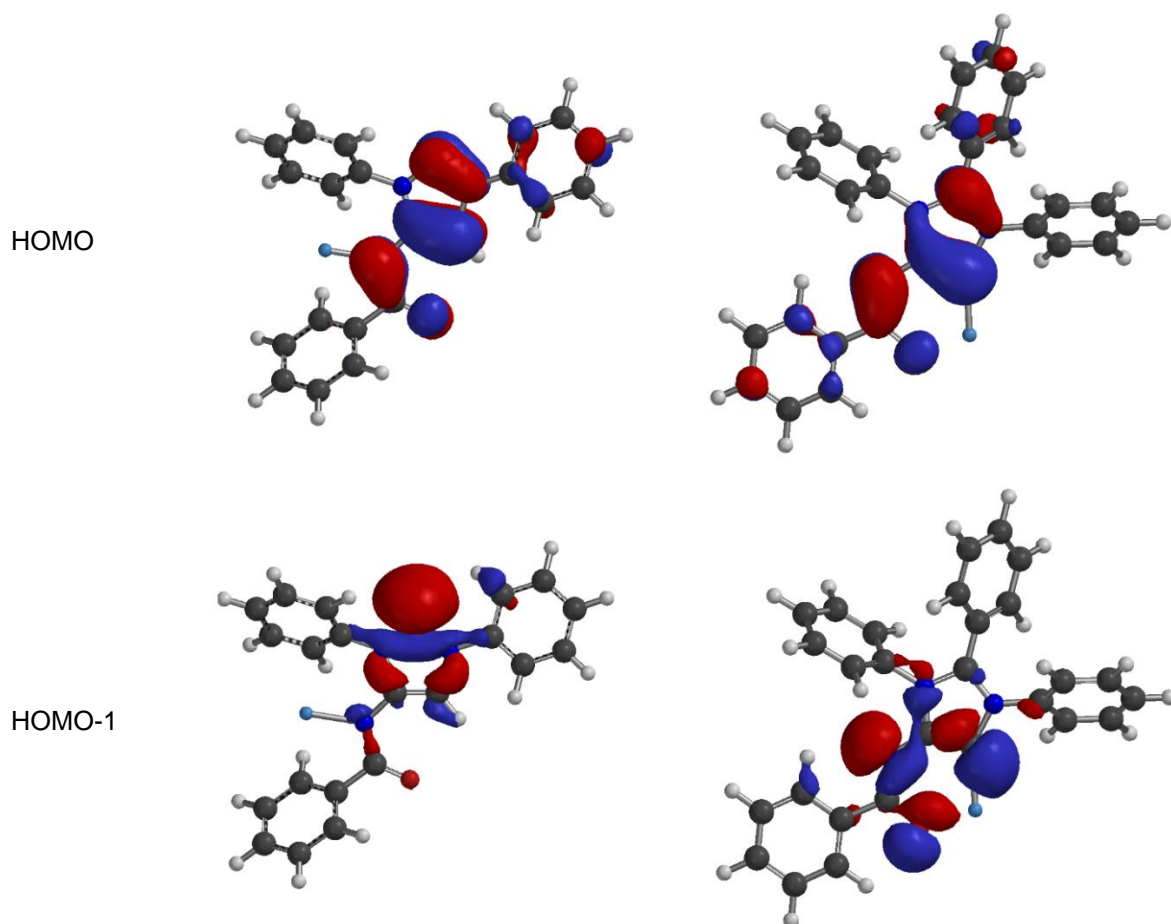


Abbildung 36: Molekülorbitale der *N*-acylierten anionischen NHC-Verbindungen.

Abschließend kann nahegelegt werden, dass die Klassifizierung der *N*-heterocyclischen Carbene hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens und ihrer elektronischen Eigenschaften sowie eine Unterscheidung zwischen Lithiumarylen und *N*-heterocyclischen Carbenen nicht im Vordergrund stehen sollte. Das Potenzial der etwaigen Reagenzien in der Heterocyclenchemie, in der Übergangsmetallkatalyse und in der medizinischen Wirkstoffentwicklung ist enorm und sollte zu jeder Zeit Priorität haben.

3 Biologische Aktivität

Die biologischen Aktivitätstests werden von HINKELMANN und KARGE unter der Leitung von Prof. Dr. BRÖNSTRUP am Helmholtz-Zentrum für Infektionsforschung (Abteilung: Chemische Biologie) durchgeführt.

Bei den zytotoxischen Tests werden EC50-Werte (mittlere effektive Konzentration) bestimmt, welche die Konzentration angeben, bei der 50 % einer Versuchspopulation eine andere definierte Wirkung als den Tod auslösen.

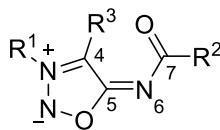
Bei den mikrobiellen Assays wird die Wachstumshemmung von ESKAPE-Erregern (multiresistente Bakterien von Krankenhausinfektionen) getestet. Dabei werden MIC-Werte (minimale Hemm-Konzentration), also die Konzentration, die minimal verwendet werden muss, um vollständige Wachstumshemmung hervorzurufen, und IC50-Werte (halbmaximale Hemm-Konzentration), die angeben, bei welcher Konzentration eine halbmaximale Wachstumshemmung beobachtet wird, bestimmt.

Die exakte Versuchsdurchführung kann Kapitel 4 auf Seite 114 entommen werden.

Die folgenden Zelllinien werden bei den antiproliferativen Assays (Zytotoxizitätstests) genutzt: murein (Maus) Fibroblastzelllinie L929 DSM ACC 2 (5 Tage Inkubationszeit), human Zervixkarzinomzelllinie KB-3-1 DSM ACC 158 (5 Tage Inkubationszeit), human Brustkrebszelllinie MCF-7 DSM ACC 115 (5 Tage Inkubationszeit) und konditionell immortalisierte, human Fibroblastzelllinie FS4-LTM INSCREENEX, Braunschweig, Deutschland (1 Tag Inkubationszeit).

Die folgenden Bakterienstämme werden bei den antibakteriellen Assays genutzt. Gram-negativ: *Escherichia coli* DSM 1116 und *Pseudomonas aeruginosa* PA7 DSM 24068. Gram-positiv: *Staphylococcus aureus* MRSA clinical isolate, RKI 11-02670 und *Staphylococcus aureus* MRSA DSM 11822 (MR: Methicillin-resistent).

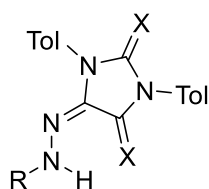
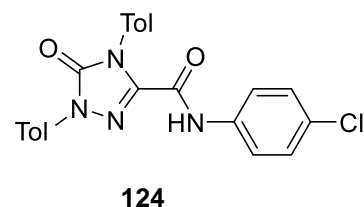
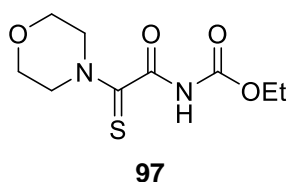
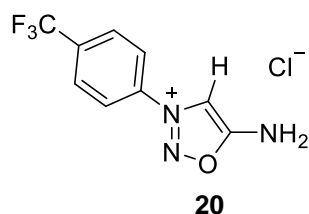
Es folgt eine Übersicht über die getesteten Verbindungen (**Tabelle 17** und **Schema 108**):



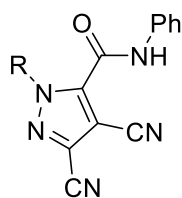
Schema 107: Strukturgrundgerüst zur Verbindungsübersicht für biologische Tests.

R ¹	R ²	R ³	#	R ¹	R ²	R ³	#
4-BrPh	OEt	H	32	2-MeOPh	Ph	AuPPh ₃	86
2-MeOPh	Ph	H	34	Morph	OEt	AuPPh ₃	87
4-CF ₃ Ph	Ph	H	35	2-MeOPh	Ph	SMe	92
Cy	OEt	H	36	Morph	OEt	SMe	93
4- <i>i</i> PrPh	Ph	H	39	2-MeOPh	Ph	SAuPPh ₃	98
Ph	2-OAcPh	H	42	Morph	OEt	SAuPPh ₃	99
2-OHPh	Ph	H	43	Morph	OEt	S(O)Me	103
2-MeOPh	Ph	Br	69	2-MeOPh	Ph	SeMe	105
2-MeOPh	Ph	PdBr(PPh ₃) ₂	73	Morph	OEt	SeMe	106
Morph	OEt	PdCl(PPh ₃) ₂	81	Morph	OEt	C(O)NHTol	119
				2-MeOPh	Ph	Salicyl	145

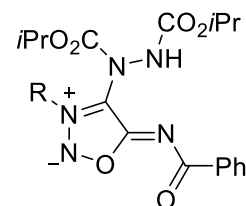
Tabelle 17: Übersicht über die Verbindungen der biologischen Tests.



R = 2-MeOPh X = O **120**
R = 2-MeOPh X = S **122**
R = 4-ClPh X = S **123**



R = 2-MeOPh **135**
R = 4-ClPh **136**
R = Cy **137**



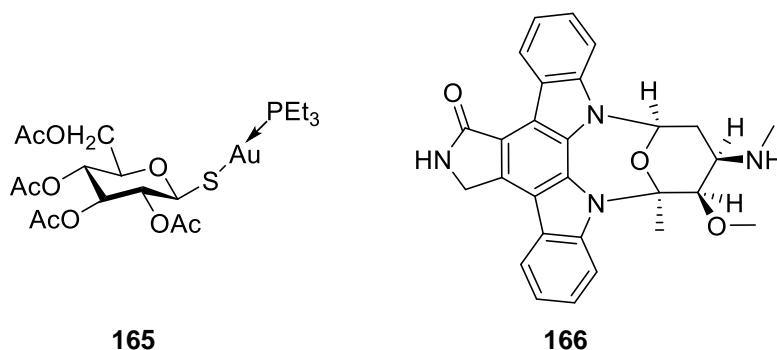
R = 4-ClPh **139**
R = Cy **140**

Schema 108: Weitere Verbindungen der biologischen Tests.

Zunächst werden die Ergebnisse der antiproliferativen Assays (Zytotoxizitätstests) diskutiert.

Die erhaltenen EC₅₀-Werte werden in μM angegeben und verglichen.

Als Kontrollsubstanzen werden Auranofin **165** und Staurosporin **166** unter gleichen Bedingungen parallel inkubiert (**Schema 109**). Die EC₅₀-Werte (in μM) der Kontrollsubstanzen befinden sich in **Tabelle 18**.



Schema 109: Referenzsubstanzen Auranofin **165** und Staurosporin **166**.

#	L929, 5d	KB-3-1, 5d	MCF-7, 5d	FS4-LTM, 1d
Auranofin 165	3*	2*	1*	9*
Staurosporin 166	< 0.2*	< 0.2*	< 0.2*	< 0.2*

Tabelle 18: EC₅₀-Werte der Referenzsubstanzen (in μM); * = gemittelter Wert aus mehreren Replikaten.

Die Bestimmung der EC₅₀-Werte zeigt kaum antiproliferative Eigenschaften für Sydnonimine, die protonentragend am C4-Kohlenstoffatom sind (**Tabelle 19**). Lediglich beim *N*3-(*p*-Bromphenyl)-*N*6-ethoxycarbonylsydnonimin **32** und beim *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin **34** können geringe Aktivitäten gegenüber der Zervixkarzinomzelllinie KB-3-1 nachgewiesen werden. Auch das *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-hydroxyphenyl)-sydnonimin **43** zeigt geringe Zytotoxizität gegenüber den Zelllinien KB-3-1 und MCF-7.

Eine Bromierung der C4-Position (**69**) hingegen hat einen größeren Einfluss auf die Zellviabilität der vier getesteten Zelllinien. Sowohl der Tolylylcarbamoyle-Rest als auch der Salicyl-Rest (vgl. Aspirin®) haben jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die EC₅₀-Werte (**Tabelle 19**).

R ³	#	L929, 5d	KB-3-1, 5d	MCF-7, 5d	FS4-LTM, 1d
H	20	> 100	> 100	> 100	> 100
H	32	> 100	75	> 100	> 100
H	34	> 100	64	> 100	> 100
H	35	> 100	> 100	> 100	> 100
H	36	> 100	> 100	> 100	> 100
H	39	> 100	> 100	> 100	> 100
H	42	> 100	> 100	> 100	> 100
H	43	> 100	78	54*	> 100
Br	69	36	39	43*	72*
C(O)NHTol	119	> 100	> 100	> 100	> 100
Salicyl	145	> 100	> 100	> 100	> 100

Tabelle 19: EC50-Werte der zytotoxischen Tests (in μM); * = gemittelter Wert aus mehreren Replikaten. Teil 1.

Nun erfolgen Aktivitätsvergleiche der Sydnoniminmetallverbindungen (**Tabelle 20**). Interessant ist der Aktivitätsunterschied der Palladiumkomplexe. Während Komplex **81** (Molsidomin-basierend) mit Ausnahme der menschlichen Fibroblastzelllinie FS4-LTM erhöhte Zytotoxizität besitzt, zeigt Komplex **73** keine Wirkung auf die getesteten Zelllinien. Die verglichenen Komplexe unterscheiden sich ebenfalls in der Art des Halogens.

Besonders niedrige EC50-Werte, die sogar im Bereich der Aktivität der Referenzsubstanz Auranofin **165** liegen, können nun bei den Goldsydnonimin-Komplexen (**86** und **87**) und Selenidsydnonimininen (**105** und **106**) beobachtet werden. Die Selenidsydnonimine besitzen dabei ebenfalls erhöhte Zytoxizität gegenüber der FS4-LTM-Zelllinie.

R ³	#	L929, 5d	KB-3-1, 5d	MCF-7, 5d	FS4-LTM, 1d
PdBr(PPh ₃) ₂	73	> 100	> 100	> 100	> 100
PdCl(PPh ₃) ₂	81	24	60	16*	> 100
AuPPh ₃	86	1*	2	1*	70
AuPPh ₃	87	3*	6	1*	40
SeMe	105	14*	4	26*	17
SeMe	106	7*	2	1*	10*

Tabelle 20: EC50-Werte der zytotoxischen Tests (in μM); * = gemittelter Wert aus mehreren Replikaten. Teil 2.

Bei den 4-Thiosydnonimininen zeigen ebenfalls die entsprechenden Goldkomplexe (**98** und **99**) die signifikantesten antiproliferativen Eigenschaften (**Tabelle 21**).

Während Methylsulfid **92** mittelmäßige EC50-Werte bei den Zelllinien KB-3-1 und MCF-7 aufweist, bewirkt Oxidation zum Sulfoxid (**103**) keine Aktivitätssteigerung.

Auch das Ethyl-*N*-(1-morpholinyl-1-thioxo-ethan-2-on)-carbammat (**97**) zeigt keine Zytoxizität.

R ³	#	L929, 5d	KB-3-1, 5d	MCF-7, 5d	FS4-LTM, 1d
SMe	92	> 100	51	53*	> 100
SMe	93	> 100	> 100	> 100	> 100
S(O)Me	103	> 100	> 100	> 100	> 100
-	97	> 100	> 100	> 100	> 100
SAuPPh ₃	98	6*	4	2*	> 100
SAuPPh ₃	99	2*	4	4*	30*

Tabelle 21: EC50-Werte der zytotoxischen Tests (in µM); * = gemittelter Wert aus mehreren Replikaten. Teil 3.

Abschließend zeigt **Tabelle 22** die EC50-Werte der Produkte der Ringtransformationen und Heterocyclensynthesen aus Abschnitt 2.8 (**Schema 108**).

Während die Hydrazon- (**120** und **122**) und Triazolverbindungen (**124**) geringfügige Zytotoxizitäten gegenüber der L929-Zelllinie aufweisen, besitzen die Cyanopyrazol-Derivate (**136** und **137**) mittelmäßigen Einfluss auf die Zellviabilität der vier getesteten Zelllinien.

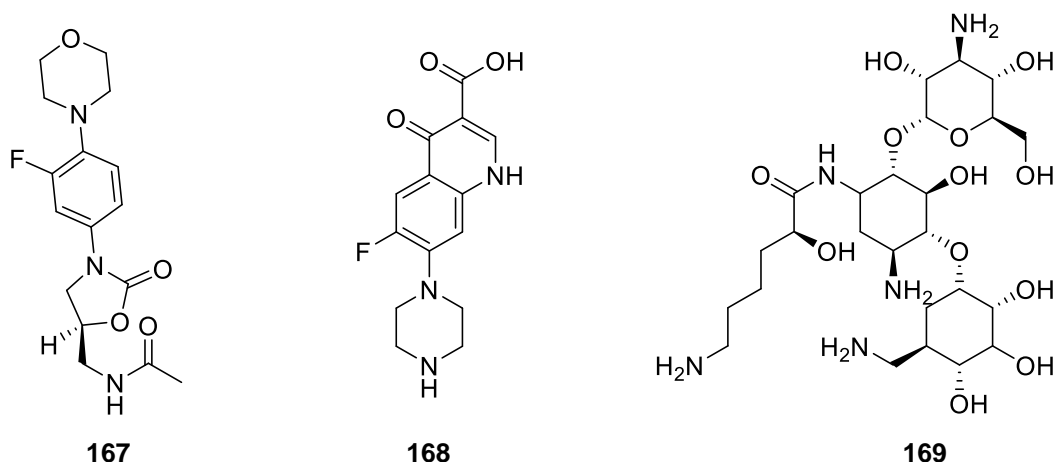
Heterocyc.	#	L929, 5d	KB-3-1, 5d	MCF-7, 5d	FS4-LTM, 1d
Hydrazon (O)	120	30	> 100	> 100	> 100
Hydrazon (S)	122	77*	> 100	> 100	> 100
Hydrazon (S)	123	> 100	> 100	> 100	> 100
Triazol	124	65	> 100	> 100	> 100
Pyrazol	135	> 100	> 100	> 100	> 100
Pyrazol	136	86*	50*	40*	68*
Pyrazol	137	52*	49*	50*	48*
Hydrazin	139	> 100	68*	> 100	> 100
Hydrazin	140	> 100	35*	43*	> 100

Tabelle 22: EC50-Werte der zytotoxischen Tests (in µM); * = gemittelter Wert aus mehreren Replikaten. Teil 4.

Die Zytotoxizitätstests der untersuchten Verbindungen zeigen vereinzelt Aktivitäten, bei denen besonders die Gold-Verbindungen signifikante EC50-Werte aufweisen.

Nun erfolgt die Diskussion der antibakteriellen Assays. Es werden ebenfalls alle aufgeführten Verbindungen (**Tabelle 17** und **Schema 108**) getestet. Der Übersicht halber werden jedoch lediglich die Verbindungen aufgeführt, die eine antibakterielle Aktivität zeigen.

Die Wachstumshemmung wird mittels MIC- und IC50-Werten beschrieben, die in µM angegeben und verglichen werden. Als positive Kontrollsubstanzen werden Linezolid (für beide MRSA-Stämme), Ciproflaxacin (für *E. coli*) und Amikacin (für *P. aeruginosa*) genutzt (**Schema 110**). Die IC50- und MIC-Werte (in µM) der Kontrollsubstanzen befinden sich in **Tabelle 23**.



Schema 110: Referenzsubstanzen Linezolid **167**, Ciprofloxacin **168** und Amikacin **169**.

#	MRSA DSM		MRSA RKI		<i>E.coli</i>		<i>P.aeruginosa</i>	
	IC50	MIC	IC50	MIC	IC50	MIC	IC50	MIC
Linezolid 167	2.3*	4.6*	1.1*	2.5*	-	-	-	-
Ciprofloxacin 168	-	-	-	-	0.2*	0.3*	-	-
Amikacin 169	-	-	-	-	-	-	0.2*	0.3*

Tabelle 23: IC50- und MIC-Werte der Referenzsubstanzen (in μM); * = gemittelter Wert aus mehreren Replikaten.

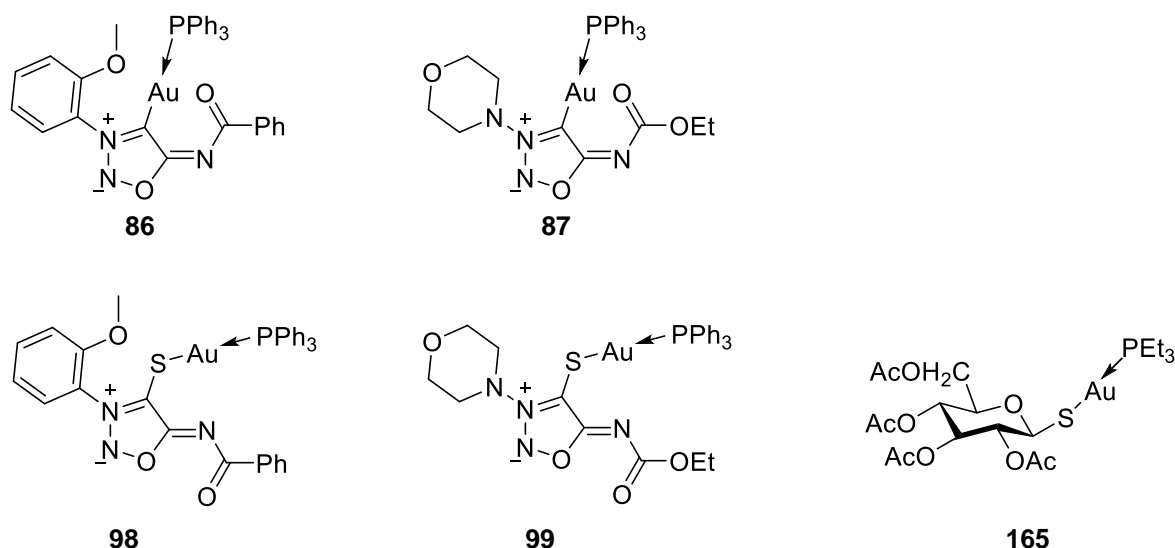
Erkennbar ist, dass die Gold- und Thiogoldsydnonimin-Komplexe auch bei den mikrobiologischen Tests ausgezeichnete wachstumshemmende Aktivitäten bei den Gram-positiven MRSA-Stämmen aufweisen (**Tabelle 24**). Die IC50- und MIC-Werte liegen im Bereich der Kontrollsubstanz Linezolid **167**.

Mit Ausnahme der geringfügigen Aktivitäten der Verbindungen **32** und **87** gegen *E.coli* und *P.aeruginosa* Bakterienstämme sind die Gram-negativen Bakterienstämme deutlich resistenter gegen die getesteten Verbindungen.

R^3	#	MRSA DSM		MRSA RKI		<i>E.coli</i>		<i>P.aeruginosa</i>	
		IC50	MIC	IC50	MIC	IC50	MIC	IC50	MIC
H	32	> 100	> 100	> 100	> 100	100	> 100	> 100	> 100
AuPPh ₃	86	4	6	4	6	> 100	> 100	> 100	> 100
AuPPh ₃	87	2	3	4	6	> 100	> 100	100	> 100
SAuPPh ₃	98	2*	6*	2*	6*	> 100	> 100	> 100	> 100
SAuPPh ₃	99	3*	6*	2*	6*	> 100	> 100	> 100	> 100
-	120	100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100

Tabelle 24: IC50- und MIC-Werte der mikrobiologischen Tests (in μM); * = gemittelter Wert aus mehreren Replikaten. Nicht aufgeführte Verbindungen zeigen keine Aktivität.

Die beträchtlichen biologischen Aktivitäten der synthetisierten Goldverbindungen und die strukturelle Verwandtschaft zum pharmazeutischen Wirkstoff Auranofin **165** (RIDAURA® als orales Medikament zur Behandlung von rheumatoider Arthritis^[170]) bieten einen Einblick in Potenzial dieser Goldverbindungen für medizinische Anwendungsgebiete (**Schema 111**).



Schema 111: Goldbasierende, biologisch aktive Verbindungen.

Pharmazeutische Aktivitäten von Auranofin **165** werden weiterhin den antiviralen Eigenschaften bei HIV-Infektionen^[171], den antiproliferativen Eigenschaften in der Krebs- und Tumorforschung^[79,172], der antibakteriellen Wirkung (z. B. Tuberkulose und MRSA)^[173] sowie Aktivitäten bei parasitären Infektionskrankheiten (z. B. Malaria)^[174] zugeordnet und erforscht.^[168,175]

Die Akzeptoreigenschaften der Goldzentralatome nehmen eine beträchtliche Rolle im pharmakologischen Profil ein. So kann am Beispiel von Auranofin gezeigt werden, dass die zwei Liganden (Triethylphosphin und 2,3,4,6-Tetra-(*o*-acetyl)-1-thio- β -D-glucopyranosate) selbst keine Aktivität besitzen. Dennoch weisen die strukturverwandten Vergleichssubstanzen Goldnatriumthiomalat und Goldthioglukose wesentlich geringere Aktivitäten auf.^[170]

Kinetische Studien zeigen weiterhin, dass bei der oralen Einnahme von Aurofin 25 % der eingesetzten Golddosis im Plasma des Humanalbumins gebunden an Cystein und Histidin gefunden werden kann. Bei intramuskulär injizierten Goldwirkstoffen beträgt dieser Wert 95 %. Weiterhin werden bei der Einnahme von Auranofin nach 180 Tagen lediglich 1 % des Goldes und bei Goldnatriumthiomalat noch 30 % des Goldes im Körper detektiert.^[220]

Dies legt nahe, dass die Eigenschaften der Liganden einen signifikanten Einfluss auf den pharmazeutischen Wirkmechanismus, den Transport im Körper, mögliche Nebenwirkungen,

die Stabilität und die Art der Abbauprodukte haben.

Der Substanzklasse der Gold-basierten Wirkstoffe wird als wichtigste Fähigkeit die Inhibierung der Thioredoxinreduktase (TrxR-Enzym) durch kovalente Bindungen an Selenocystein-Einheiten und redox-aktive Thiol-Gruppen der Enzyme zugesprochen.^[168,173,175,221]

Auch Wechselwirkungen mit Tyrosinphosphatase oder der DNA sowie die Induzierung weiterer anti-mitochondrialer Effekte (z. B. Apoptose) wird diesen Wirkstoffen zugeordnet.^[173,175,222]

Das Anvisieren der Thiol-Redox-Homöostase durch Inhibierung der Thioredoxinreduktase (TrxR) ist von besonderer Relevanz, da dieses das Protein Thioredoxin reduziert, welches in allen lebenden Zellen vorkommt. Es schützt als Antioxidanz die Zelle vor Oxidationsschäden reaktiver Sauerstoffverbindungen, was zu Mutationen führen kann (oxidativer Stress).

Wie gezeigt wird, ist das Potenzial der Goldverbindungen für die medizinische Wirkstoffentwicklung enorm.^[79] Daher sollten die Goldkomplexe der Sydnonimine (primär mit C4-Au-Bindung) weiterführend untersucht werden.

Interessant ist besonders, dass der Molsidomin-Ligand als Wirkstoff (CORVATON[®]) bereits zugelassen ist und daher mögliche Nebenwirkungen besser abschätzbar sind. Weiterhin kann die *angina pectoris*-Vorbeugung durch die Freisetzung von Stickstoffmonoxid (beim Sydnoniminabbau), als positiver Nebeneffekt möglicher Medikamente genutzt werden.

4 Experimenteller Teil

Chemikalien und Lösungsmittel:

Alle für die Reaktionen verwendeten Chemikalien bzw. Feinchemikalien, deren Synthese nicht gesondert beschrieben wird, sind von den Firmen ACROS ORGANICS, ALFA AESAR, CARBOLUTION CHEMICALS, FLUKA, MERCK, SIGMA-ALDRICH, HONEYWELL und TCI CHEMICALS bezogen und werden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Absolutierte Lösungsmittel werden mit dem „MP5 Solvent Purification System“ der Firma INERT TECHNOLOGY (Toluol, THF, DCM, Diethylether) getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Bei Reaktionen, die mit trockenen Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, wird hochreiner Stickstoff der Firma LINDE verwendet. Die eingesetzten deuterierten Lösungsmittel stammen von der Firma DEUTERO. Das verwendete Trockeneis wird über eine CO₂-Steigrohrflasche der Firma WESTFALEN mittels einer SNOWPACK-Manschette der Firma MESSER UK hergestellt.

Dünnschichtchromatographie und Säulenchromatographie:

Die zur Reaktionskontrolle, Laufmittelbestimmung und Produktdetektion bei der Säulenchromatographie eingesetzte **Dünnschichtchromatographie** wird auf kieselgelbeschichteten DC-Aluminiumplatten (TLC Kieselgel 60 F254) der Firma MERCK durchgeführt. Zur Detektion der Substanzen dient die Fluoreszenzlichtquelle bei $\lambda = 254$ nm und 366 nm. Zur präparativen Trennung bzw. Aufreinigung von Rohprodukten wurde die **Flash-Säulenchromatographie** mit Flash-Kieselgel 60 M (230 bis 400 mesh) der Firma MERCK als stationäre Phase verwendet. Als Laufmittel wurden überwiegend Gemische aus destillierten Lösungsmitteln, wie z. B. PE (60/70), EE, DCM und MeOH, verwendet.

NMR-Analytik:

Für die Aufnahme der ¹H-, ⁷Li-, ¹¹B-, ¹³C-, ¹⁵N-, ¹⁹F-, ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-Spektren werden ein digitales FT-NMR Spektrometer „BRUKER ADVANCE“ der Firma BRUKER mit einer Protonenfrequenz von 400 MHz und ein digitales FT-NMR Spektrometer „BRUKER ADVANCE III“ der Firma BRUKER mit einer Protonenfrequenz von 600 MHz genutzt. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm und die Kopplungskonstante J wird in Hertz angegeben. Für die Multiplizitäten der entsprechenden Signale gilt: Singulett = s, Dublett = d, Triplett = t, Quartett = q, Septett = sept, Multiplett = m, Dublett eines Dubletts = dd und Dublett eines Dubletts eines Dubletts = ddd.

Experimenteller Teil

Die **¹H-NMR-Spektren** werden bei einer Frequenz von 400 MHz bzw. 600 MHz aufgenommen. Dabei wird intern auf das Signal des entsprechenden Lösungsmittels oder TMS ($\delta = 0.00$ ppm) referenziert.

Die **⁷Li-NMR-Spektren** werden bei einer Frequenz von 233.0 MHz aufgenommen. Dabei wird extern mit LiBr (0.0 ppm) referenziert.

Die **¹¹B-NMR-Spektren** werden ¹H-breitbandentkoppelt bei einer Frequenz von 193 MHz aufgenommen. Dabei wird extern mit BF₃·Et₂O (0.0 ppm) referenziert.

Die **¹³C-NMR-Spektren** werden ¹H-breitbandentkoppelt bei einer Frequenz von 100 MHz bzw. 150 MHz aufgenommen. Dabei wird intern auf das Signal des entsprechenden Lösungsmittels oder TMS ($\delta = 0.00$ ppm) referenziert. Mittels DEPT 135-Methode ($\theta = 135^\circ$) können die Signalmultiplizitäten bestimmt werden. Dabei sind Methyl- und Methinkohlenstoffatome mit „+“, Methylenkohlenstoffatome mit „-“ und quartäre Kohlenstoffatome mit „o“ gekennzeichnet.

Die **¹⁵N-NMR-Spektren** werden bei einer Frequenz von 61 MHz aufgenommen. Dabei wird extern mit MeNO₂ (0.0 ppm) referenziert.

Die **¹⁹F-NMR-Spektren** werden ¹H-breitbandentkoppelt bei einer Frequenz von 376 MHz aufgenommen. Dabei wird extern mit CCl₃F (0.0 ppm) referenziert.

Die **³¹P-NMR-Spektren** werden bei einer Frequenz von 243 MHz aufgenommen. Es wird extern mit P(OMe)₃ (141.0 ppm) oder H₃PO₄ (0.0 ppm) referenziert.

Die **⁷⁷Se-NMR-Spektren** werden ¹H-breitbandentkoppelt bei einer Frequenz von 114 MHz aufgenommen. Dabei wird extern mit Me-Se-Me (0.0 ppm) relativ zu Ph-Se-Se-Ph (461.0 ppm) referenziert.

Zur Strukturaufklärung bzw. Signalzuordnung literaturunbekannter Verbindungen werden zweidimensionale Spektren aufgenommen (H,H-COSY, HSQC, HMBC).

Massenspektrometrie:

Die **ESI-MS-Spektren** werden mit einem ESI-Massenspektrometer (LC/MSD- System) der Serie HP 1100 mit API-ES der Firma HEWLETT-PACKARD-AGILENT aufgenommen. Falls nicht anders deklariert, wurden Methanol und Acetonitril als Sprühsolvenz eingesetzt. Die Fragmentorspannung wird zwischen 0 V und 150 V variiert.

Für die **Hochaufgelösten ESI – Massenspektren (HRMS)** werden Proben an das Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover geschickt und dort von Dr. G. DRÄGER vermessen. Dafür werden ein „Micromass LCT“ von WATERS mit Lock-Spray-Einheit,

gekoppelt mit einer WATERS HPLC-Anlage „Alliance 2695“ sowie ein „Q-Tof Premier“ der Firma WATERS, gekoppelt mit einer WATERS UPLC-Anlage „Acquity UPLC“, genutzt.

Weiterhin werden **HRMS-Spektren** mit dem „Impact II“ der Firma BRUKER des Instituts für Organische Chemie der TU Clausthal gemessen.

Infrarot-Spektroskopie:

Für die Aufnahme der **IR-Spektren** wird eine Platinum-FT-ATR-Einheit „Alpha-T“ der Firma BRUKER verwendet. Die Lage der Schwingungsbanden ist in cm^{-1} angegeben (Messbereich: 400 bis 4000 cm^{-1}).

Schmelzpunkte (bzw. Zersetzungspunkte):

Die **Schmelzpunkte** werden mittels *differential scanning calometry* (DSC) bestimmt. Dafür wird das Gerät „DSC 6“ der Firma PERKIN ELMER genutzt. Die Aufheizrate beträgt $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Min}$.

UV/Vis-Spektroskopie:

Die **UV/Vis-Spektren** werden mittels eines „V-650-Spektrometers“ der Firma JASCO aufgenommen.

Röntgenstrukturanalysen:

Die **Röntgenstrukturanalysen** werden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Helsinki von Dr. M. NIEGER mittels „BRUKER D8 Venture“-Diffraktometer mit einem „Photon100“ Detektor vermessen.

Quantenmechanische Rechnung nach Dichtefunktionaltheorie (DFT):

Die **DFT-Rechnungen** werden von Dr. J. C. NAMYSLO mit der aktuellsten Spartan Software (Spartan 18, WAVEFUNCTION, Inc., Irvine, CA. von <http://www.wavefun.com>) auf einem Intel® Core™ i7-6950x deca-core System mit 64 GB RAM Arbeitsspeicher durchgeführt. MMFF optimierte Strukturen werden als Startgeometrie genutzt. Als Basissätze werden B3LYP und 6-31G(d,p) verwendet. Alle finalen Strukturen werden durch echte Minima und die Abwesenheit von imaginären oder negativen Frequenzen realisiert.

Biologische Aktivitäten:

Die biologischen Aktivitätstests werden von HINKELMANN und KARGE unter der Leitung von Prof. Dr. BRÖNSTRUP am Helmholtz-Zentrums für Infektionsforschung (Abteilung: Chemische

Biologie) durchgeführt.

Bei den **Zytotoxizitätstests** (Antiproliferationsassays) wird der Effekt der Verbindungen auf Zellviabilität mit einem „WST-1“-Test nach Prozeduren von ISHIYAMA^[223], modifiziert nach SASSE^[224], durchgeführt. Die folgenden Zelllinien werden genutzt: murine Fibroblastzelllinie L929 (DSM ACC 2), humane Zervixkarzinomzelllinie KB-3-1 (DSM ACC 158) und humane Brustkrebszelllinie MCF-7 (DSM ACC 115). Zusätzlich wird konditionell immortalisierte, humane Fibroblastzelllinie FS4-LTM (INSCREENEX, Braunschweig, Deutschland) ohne Doxycyclin genutzt, um primäres zellähnliches Verhalten zu induzieren (Pub. No.: US2011/0189142 A2). Die subkonfluenten Zellen werden kurz mit „Earle’s buffered saline solution – EBSS“ (GIBCO) ohne Ca und Mg gewaschen, dann trypsinisiert und in „Dulbeccos’s Modified Eagle’s Medium – DMEM“ resuspendiert, das aus 5 % „fetal bovine serum – FBS“ (L929, KB-3-1, FS4-LTM) besteht oder „Roswell Park Memorial Institute Medium“, das aus 5 % FBS, 0.5 % „Minimum Essentielle Medium Non-Essentiell Amino Acids – MEM NEAA“, (GIBCO), 0.5 % GlutaMAX (GIBCO) und 5 µg/mL Insulin (MCF-7) besteht. 25 µL der Serienlösungen der Testverbindungen (100-0.2 µM), hergestellt mit einem Pipettenroboter (EPMOTION, Eppendorf, Hamburg, Deutschland), werden zu 25 µL des Aliquots der Zellsuspension (1500 Zellen für L929 und KB-3-1; 3000 Zellen für MCF-7; 7500 Zellen für FS4-LTM) in 384 Wells der Mikrotiterplatten hinzugefügt. Leere Wells und Lösungsmittel-Kontrollen werden unter den gleichen Bedingungen inkubiert. Nach einer Inkubationszeit von 5 Tagen (für L929, KB-3-1 und MCF-7) oder 24 h (für FS4-LTM) werden 3 µL „WST-1“ (sofort nutzbare Lösung von ROCHE) hinzugegeben. Die Inkubationszeit der Platten bei 37 °C variiert zwischen den Zelllinien von 20 Min. für KB-3-1, 30 Min. für L929, 1 h für FS4-LTM und 2 h für MCF-7, bevor Absorptionen bei 450 nm (600 nm Referenz) mit einem „Infinite 200 Pro plate reader“ (TECAN, Männedorf, Schweiz) gemessen werden. Als positive Kontrollsubstanzen werden Auranofin und Staurosporin eingesetzt. Die Absorption der Lösungsmittel-Kontrolle wird auf 100 % gesetzt. Die EC₅₀-Werte werden mit „GraphPad Prism8“ bestimmt.

Bei den **antibakteriellen Assays** werden Übernachtskulturen der Bakterien aerob bei 37 °C im „Müller-Hinton-Medium“ mit 1 % Glukose und einem pH-Wert von 7.2 für Gram-negative Stämme oder mit „Trypticase-Soja-Hefe-Extraktmedium“ (TSY – 30 g/L Trypticase-Soja-Medium, 3g/L Hefe-Extrakt, pH 7.2) für Gram-positive Stämme gezüchtet. Die Kulturen werden auf einen OD_{600nm} (optische Dichte) von 0.001 eingestellt, was in einem finalen Start OD_{600nm} von 0.0005 beim Test resultiert. Es werden 25 µL der Testkultur zu 25 µL der Serienverdünnung der Testverbindungen im entsprechenden Medium der verschiedenen

Experimenteller Teil

Stämme im Einklang mit standardisierten Prozeduren in 384 Well-Platten hinzugefügt.ⁱ Zunächst werden die Testverbindungen als Stammlösungen von 100, 10 und 1 μM in DMSO getestet. Sind Aktivitäten ersichtlich, so werden Stammlösungen der Konzentrationen 100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.125, 1.56, 0.78, 0.39 und 0.2 μM eingesetzt. Als positive Kontrollsubstanzen werden Linezolid (beide MRSA-Stämme), Ciprofloxacin (*E. coli*) und Amikacin (*P. aeruginosa*) genutzt. Die höchste DMSO-Konzentration in den Assays beträgt 1 %, was keinen ersichtlichen Effekt auf das Wachstum der Bakterien hat. Nach einer Inkubationszeit von 20 h bei 37 °C wird die optische Dichte bei 600 nm mit einem „Enspire Multimode Plate Reader“ (PERKIN-ELMER, Waltham, USA) gemessen. Die niedrigste Konzentration, die eine vollständige Wachstumshemmung zeigt, wird als MIC-Wert (minimale Hemmkonzentration) definiert. Die folgenden Bakterienstämme werden genutzt. Gram-negative: *Escherichia coli* (DSM 1116) und *Pseudomonas aeruginosa* PA7 (DSM 24068). Gram-positive: *Staphylococcus aureus* MRSA (clinical isolate, RKI 11-02670) und *Staphylococcus aureus* MRSA (DSM 11822). Die IC₅₀-und MIC-Werte werden durch Kurvenausgleichsrechnung mit „GraphPad Prism8“ ermittelt.

ⁱ DIN 58940-7: Medizinische Mikrobiologie – Empfindlichkeitsprüfung von mikrobiellen Krankheitserregern gegen Chemotherapeutika – Bestimmung der minimalen bakteriziden Konzentration (MBK) mit der Mikrobouillondilutionsmethode.

4.1 Reaktionen zu Kapitel 2.1

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Aminoacetonitrilen – Methode 1.1:

In einem Rundkolben werden 1.0 Äq. des Anilin-Derivats, 1.2 Äq. Bromacetonitril und 1.2 Äq. Natriumacetat-Trihydrat in Ethanol gelöst und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird der Reaktionsansatz auf Eiswasser gegossen, der entstehende Feststoff filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert und am Hochvakuum getrocknet.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Aminoacetonitrilen – Methode 1.2:

In einem Rundkolben werden 1.0 Äq. des Alkylamins, 1.1 Äq. Chloracetonitril und 2.2 Äq. Kaliumcarbonat in Acetonitril für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsansatz wird auf Wasser gegossen. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von *N*-Nitrosoaminoacetonitrilen – Methode 2.1:

Das Aminoacetonitril wird in halbkonzentrierter Salzsäure suspendiert. Anschließend werden 1.5 Äq. Natriumnitrit (gelöst in Wasser) bei 0 °C langsam hinzuge tropft und für 0.5 h gerührt. Dann wird das Reaktionsvolumen mit Diethylether verdoppelt und für weitere 2.5 h bei 0 °C gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Sydnonimin-Hydrochloriden – Methode 3.1:

Das Nitrosoaminoacetonitril wird in THF (*abs.*) gelöst. Dann wird für 2-3 h bei 20 °C gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das Volumen wird im Stickstoffstrom auf ein Drittel reduziert. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether und DCM gewaschen.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Sydnonimin-Hydrochloriden – Methode 3.2:

Das Nitrosoaminoacetonitril wird in der 15-fachen Menge an methanolischer Salzsäure (5-10%ig) bei Raumtemperatur für 2-3 h gerührt. Im Stickstoffstrom wird dann das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit Diethylether und DCM gewaschen.

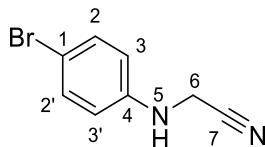
Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Sydnonimin-Hydrochloriden – Methode 3.3:

Das Aminoacetonitril wird mit 2.4 Äq. Isopentylnitrit in Diethylether (*abs.*) gelöst und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird für 1.5-2.5 h gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das Volumen wird im Stickstoffstrom auf ein Drittel reduziert. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether und DCM gewaschen.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von acylierten Sydnoniminen – Methode 4.1:

Zu 1.0 Äq. des Sydnonimin-Hydrochlorids, suspendiert in DCM (*abs.*), werden 1.2 Äq. des Säurechlorids gegeben und der Reaktionsansatz auf -10 °C gekühlt. Dann werden 2.4 Äq. Triethylamin (in DCM (*abs.*)) langsam hinzugetropft. Nach 2 h bei -10 °C wird der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf Wasser gegossen und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch.

N-(*p*-Bromphenyl)-aminoacetonitril (**6**):

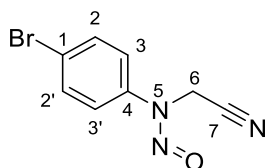


Es werden 10.00 g (58.1 mmol) *p*-Bromanilin (**5**), 4.86 mL (69.8 mmol) Bromacetonitril, 9.49 g (69.8 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 40 mL Ethanol nach **Methode 1.1** umgesetzt.

Ausbeute: 8.70 g \triangleq 71 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.34-7.38^j (m, 2H, 2/2'-H), 6.57-6.61^j (m, 2H, 3/3'-H), 4.07 (s, 2H, 2-H) ppm.^k

N-(*p*-Bromphenyl)-*N*-nitrosoaminoacetonitril (**7**):



Es werden 8.69 g (41.2 mmol) *N*-(*p*-Bromphenyl)-aminoacetonitril (**6**), 4.26 g (61.8 mmol) Natriumnitrit und 35 mL halbkonzentrierte Salzsäure nach **Methode 2.1** umgesetzt.

Ausbeute: 8.13 g \triangleq 82 %.

Schmelzpunkt (DSC): 101 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.67-7.70^l (m, 2H, 2/2'-H), 7.43-7.46^l (m, 2H, 3/3'-H), 4.78 (s, 2H, 6-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 138.8 (o, C-4), 133.2^l (+, C-2/2'), 122.3 (o, C-1), 121.3^l (+, C-3/3'), 112.0 (o, C-7), 30.4 (-, C-6) ppm.

^j Die Signaluordnung ist austauschbar.

^k Die Verbindung ist literaturbekannt, diese enthält jedoch keine vergleichbaren NMR-Spektren.^[225]

^l Die Signaluordnung ist austauschbar.

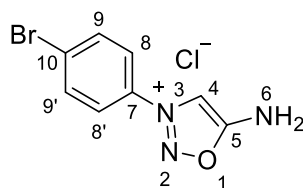
Experimenteller Teil

IR (ATR): $\nu = 3099, 3012, 2951, 1488, 1455, 1398, 1235, 1116, 1003, 930, 809, 597, 507 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 239.9772 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 239.9777 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

N-(*p*-Bromphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (**8**):



Es werden 1.60 g (6.67 mmol) *N*-(*p*-Bromphenyl)-*N*-nitrosoaminoacetonitril (**7**) und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 3.1** umgesetzt.

Ausbeute: 1.03 g \triangleq 56 %.

Schmelzpunkt (DSC): 213 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 10.08$ (s, 2H, 6-*H*), 8.70 (s, 1H, 4-*H*), 7.98-8.03 (m, 4H, 8/8'-*H* + 9/9'-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 169.4$ (o, C-5), 133.3^m (+, C-9/9'), 132.0 (o, C-7), 127.0 (o, C-10), 124.8^m (+, C-8/8'), 102.5 (+, C-4) ppm.

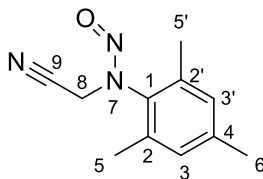
IR (ATR): $\nu = 3345, 3144, 2969, 1675, 1579, 1442, 1280, 1114, 1073, 1008, 978, 938, 831, 719, 611, 498 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 239.9772 Da $[\text{M}^+]$.

Gef.: 239.9772 Da $[\text{M}^+]$.

^m Die Signalzuordnung ist austauschbar.

***N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N*-nitrosoaminoacetonitril (11):**



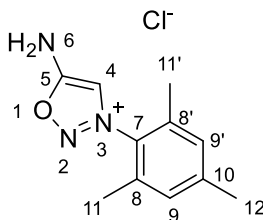
Es werden 5.00 g (37.0 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin (**9**), 3.09 mL (44.4 mmol) Bromacetonitril, 6.04 g (44.4 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 40 mL Ethanol nach **Methode 1.1** umgesetzt. Das literaturunbekannte Produkt (4.45 g \triangleq 70 %) wird direkt weiter umgesetzt. Dafür werden 4.45 g (25.5 mmol) *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-aminoacetonitril (**10**), 2.64 g (38.3 mmol) Natriumnitrit und 25 mL halbkonzentrierte Salzsäure nach **Methode 2.1** umgesetzt.

Ausbeute: 3.98 g \triangleq 77 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.05 (s, 2H, 3/3'-H), 4.54 (s, 2H, 8-H), 2.36 (s, 3H, 6-H), 2.17 (s, 6H, 5/5'-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 140.8 (o, C-4), 135.9 (o, C-2/2'), 135.6 (o, C-1), 129.9 (+, C-3/3'), 112.2 (o, C-9), 34.0 (-, C-8), 21.1 (+, C-6), 18.1 (+, C-5/5') ppm.ⁿ

***N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (12):**



Es werden 3.98 g (19.6 mmol) *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N*-nitrosoaminoacetonitril (**11**) und 15 mL THF (*abs.*) nach **Methode 3.1** umgesetzt.

Ausbeute: 2.84 g \triangleq 61 %.

ⁿ Das Produkt wurde mit leichten Verschmutzungen weiter umgesetzt.

Schmelzpunkt (DSC): 217 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 10.24 (s, 2H, 6-*H*), 8.42 (s, 1H, 4-*H*), 7.21 (s, 2H, 9/9'-*H*), 2.34 (s, 3H, 12-*H*), 2.15 (s, 6H, 11/11'-*H*) ppm.

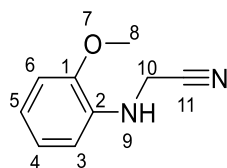
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 169.8 (o, C-5), 142.6 (o, C-10), 133.9 (o, C-8/8'), 129.6 (+, C-9/9'), 129.0 (o, C-7), 105.6 (+, C-4), 20.7 (+, C-12), 16.4 (+, C-11/11') ppm.

IR (ATR): ν = 3166, 2913, 1690, 1574, 1443, 1294, 1203, 1109, 1040, 976, 945, 898, 856, 747, 669, 578, 478 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 204.1137 Da [M^+].

Gef.: 204.1132 Da [M^+].

***N*-(*o*-Methoxyphenyl)-aminoacetonitril (**14**):**



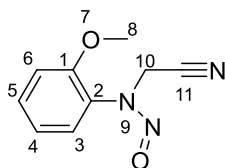
Es werden 10.00 g (81.2 mmol) *o*-Methoxyanilin (**13**), 6.79 mL (97.4 mmol) Bromacetonitril, 13.26 g (97.4 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 40 mL Ethanol nach **Methode 1.1** umgesetzt. Beim Gießen auf Eiswasser entsteht ein braunes Öl anstelle eines Feststoffes. Dieses wird dreimal mit DCM aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Dann wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 10.87 g \triangleq 83 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.92-6.97 (m, 1H, 5-*H*), 6.82-6.85 (m, 2H, 3-*H* + 4-*H*), 6.70-6.72 (m, 1H, 6-*H*), 4.57 (br. s, 1H, 9-*H*), 4.14 (s, 2H, 10-*H*), 3.86 (s, 3H, 8-*H*) ppm.^o

^o Die Spektren entsprechen der Literatur^[226].

***N*-(*o*-Methoxyphenyl)-*N*-nitrosoamidonitril (**15**):**

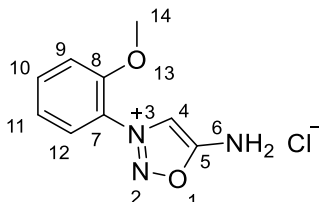


Es werden 10.60 g (65.4 mmol) *N*-(*o*-Methoxyphenyl)-amidonitril (**14**), 6.76 g (98.0 mmol) Natriumnitrit und 50 mL halbkonzentrierte Salzsäure nach **Methode 2.1** umgesetzt.

Ausbeute: 11.51 g \triangleq 92 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.45-7.53 (m, 2H, 4-*H* + 6-*H*), 7.08-7.14 (m, 2H, 3-*H* + 5-*H*), 4.66 (s, 2H, 10-*H*), 3.93 (s, 3H, 8-*H*) ppm.^p

***N*-(*o*-Methoxyphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (**16**):**



Es werden 4.73 g (24.7 mmol) *N*-(*o*-Methoxyphenyl)-*N*-nitrosoamidonitril (**15**) und 25 mL Et_2O (*abs.*) nach **Methode 3.1** umgesetzt. Es scheidet sich ein schwarzes Öl ab, welches mit viel Diethylether 5-mal gewaschen wird. Anschließend wird das Öl im Hochvakuum weiter getrocknet.^q

Ausbeute: 5.58 g \triangleq 99 %.

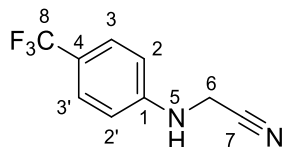
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 10.15 (s, 2H, 6-*H*), 8.38 (s, 1H, 4-*H*), 7.73-7.80 (m, 2H, 10/12-*H*), 7.45-7.49 (m, 1H, 9-*H*), 7.21-7.25 (m, 1H, 11-*H*), 3.91 (s, 3H, 14-*H*) ppm.^r

^p Das Produkt ist literaturbekannt^[112].

^q Das Produkt wird mit ca. 10%iger Verschmutzung weiter umgesetzt.

^r Das Produkt ist literaturbekannt^[112].

N-(*p*-Trifluormethylphenyl)-aminoacetonitril (**18**):

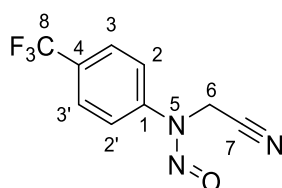


Es werden 2.00 g (12.4 mmol) *p*-Trifluormethylanilin (**17**), 1.04 mL (14.9 mmol) Bromacetonitril, 2.03 g (14.9 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 15 mL Ethanol nach **Methode 1.1** umgesetzt. Beim Giessen auf Eiswasser entsteht ein braunes Öl anstelle eines Feststoffes. Dieses wird dreimal mit DCM aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:1).

Ausbeute: 1.63 g \triangleq 66 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.50-7.52^s (m, 2H, 3/3'-H), 6.72-6.74^s (m, 2H, 2/2'-H), 4.35 (t, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 1H, 5-H), 4.14 (d, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 2H, 6-H) ppm.^t

N-(*p*-Trifluormethylphenyl)-*N*-nitrosoaminoacetonitril (**19**):



Es werden 1.32 g (6.57 mmol) *N*-(*p*-Trifluormethylphenyl)-aminoacetonitril (**18**), 0.68 g (9.85 mmol) Natriumnitrit und 20 mL halbkonzentrierte Salzsäure nach **Methode 2.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:2).

Ausbeute: 1.38 g \triangleq 92 %.

^s Die Signalzuordnung ist austauschbar.

^t Die Spektren entsprechen der Literatur^[227].

Schmelzpunkt (DSC): 74 °C, 202 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.82-7.84 (m, 2H, 3/3'-H), 7.71-7.73 (m, 2H, 2/2'-H), 4.83 (s, 2H, 6-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 142.3 (o, C-1), 130.3 (o, q, $^2J_{C,F}$ = 33.5 Hz, C-4), 127.3 (+, q, $^3J_{C,F}$ = 3.6 Hz, C-3/3'), 123.5 (o, q, $^1J_{C,F}$ = 271.7 Hz, C-8), 119.1 (+, C-2/2'), 112.0 (o, C-7), 29.7 (-, C-6) ppm.

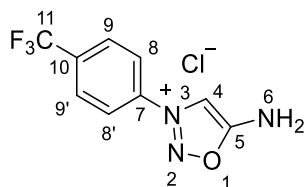
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -63.2 (s, CF₃) ppm.

IR (ATR): ν = 3087, 3009, 2961, 1614, 1459, 1422, 1394, 1317, 1240, 1164, 1111, 1067, 1010, 932, 903, 834, 772, 604, 519, 482 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 252.0361 Da [M+Na⁺].

Gef.: 252.0353 Da [M+Na⁺].

***N*-(*p*-Trifluormethylphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (20):**



Es werden 2.60 g (11.4 mmol) *N*-(*p*-Trifluormethylphenyl)-*N*-nitrosoaminoacetonitril (**19**) und 15 mL THF (*abs.*) nach **Methode 3.1** umgesetzt.

Ausbeute: 1.90 g \triangleq 63 %.

Schmelzpunkt (DSC): 198 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.27 (s, 2H, 6-H), 8.83 (s, 1H, 4-H), 8.29-8.31 (m, 2H, 8/8'-H), 8.15-8.17 (m, 2H, 9/9'-H) ppm.

Experimenteller Teil

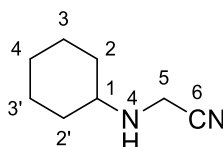
^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 169.6 (o, C-5), 135.7 (o, C-7), 133.1 (o, q, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 32.8 Hz, C-10), 127.6 (+, q, $^3J_{\text{C},\text{F}}$ = 3.5 Hz, C-9/9'), 124.2 (+, C-8/8'), 123.3 (o, q, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 273.3 Hz, C11), 103.1 (+, C-4) ppm.

IR (ATR): ν = 2997, 2869, 2642, 1686, 1583, 1454, 1320, 1163, 1116, 1067, 1013, 973, 936, 857, 835, 682, 629, 521, 453 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 230.0536 Da [M^+].

Gef.: 230.0547 Da [M^+].

***N*-Cyclohexylaminoacetonitril (22):**



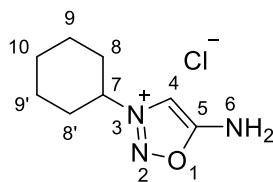
Es werden 5.00 g (50.4 mmol) Cyclohexylamin (**21**), 3.52 mL (55.5 mmol) Chloracetonitril, 13.94 g (100.9 mmol) Kaliumcarbonat und 50 mL Acetonitril nach **Methode 1.2** umgesetzt.

Ausbeute: 5.50 g \triangleq 79 %.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.63 (s, 2H, 5-*H*), 2.68 (tt, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 10.2 Hz, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 3.8 Hz, 1H, 1-*H*), 1.83-1.88 (m, 2H, 2/2'-*H*), 1.72-1.78 (m, 2H, 3/3'-*H*), 1.60-1.67 (m, 1H, 4-*H*), 1.25-1.36 (m, 2H, 3/3'-*H*), 1.14-1.23 (m, 1H, 4-*H*), 1.04-1.14 (m, 2H, 2/2'-*H*) ppm.^u

^u Die Spektren entsprechen der Literatur^[147].

***N*-Cyclohexylsydnonimine-Hydrochlorid (23):**

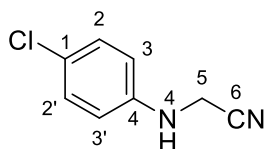


Es werden 5.50 g (39.8 mmol) *N*-Cyclohexylaminoacetonitril (**22**), 12.86 mL (95.5 mmol) Isoamylnitrit in 35 mL Diethylether (*abs.*) nach **Methode 3.3** umgesetzt.

Ausbeute: 7.13 g \triangleq 88 %.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.87 (s, 2H, 6-*H*), 8.17 (s, 1H, 4-*H*), 4.88 (tt, $J_{H,H} = 11.3$ Hz, $J_{H,H} = 3.8$ Hz, 1H, 7-*H*), 2.17-2.20 (m, 2H, 8/8'-*H*), 1.81-1.91 (m, 4H, 8/8'-*H* + 9/9'-*H*), 1.62-1.65 (m, 1H, 10-*H*), 1.36-1.47 (m, 2H, 9/9'-*H*), 1.19-1.30 (m, 1H, 10-*H*) ppm.^v

***N*-(*p*-Chlorphenyl)-aminoacetonitril (25):**



Es werden 10.00 g (78.4 mmol) *p*-Chloranilin (**24**), 6.55 g (94.1 mmol) Bromacetonitril, 12.80 g (94.1 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 40 mL Ethanol nach **Methode 1.1** umgesetzt.

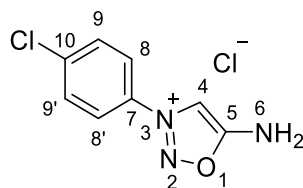
Ausbeute: 9.53 g \triangleq 73 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.19-7.23 (m, 2H, 3/3'-*H*), 6.60-6.64 (m, 2H, 2/2'-*H*), 4.06 (s, 3H, 4-*H* + 5-*H*) ppm.^w

^v Die Spektren entsprechen der Literatur^[228].

^w Die Spektren entsprechen der Literatur^[229].

***N*-(*p*-Chlorphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (26):**

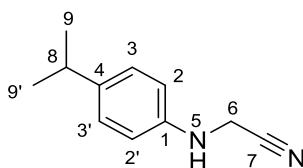


Es werden 3.76 g (22.5 mmol) *N*-(*p*-Chlorphenyl)-aminoacetonitril (**25**), 7.28 mL (54.1 mmol) Isoamylnitrit in 35 mL Diethylether (*abs.*) nach **Methode 3.3** umgesetzt.

Ausbeute: 4.28 g \triangleq 82 %.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.22 (s, 2H, 6-*H*), 8.75 (s, 1H, 4-*H*), 8.10-8.13 (m, 2H, 8/8'-*H*), 7.85-7.87 (m, 2H, 9/9'-*H*) ppm.^x

***N*-(*p*-Isopropylphenyl)-aminoacetonitril (28):**



Es werden 5.00 g (37.0 mmol) *p*-Isopropylanilin (**27**), 3.09 mL (44.4 mmol) Bromacetonitril, 6.04 g (44.4 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 40 mL Ethanol nach **Methode 1.1** umgesetzt.

Ausbeute: 3.94 g \triangleq 61 %.

Schmelzpunkt (DSC): 68 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.11-7.15 (m, 2H, 3/3'-*H*), 6.64-6.68 (m, 2H, 2/2'-*H*), 4.06 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 2H, 6-*H*), 3.86 (t, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 1H, 5-*H*), 2.84 (sept, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 1H, 8 *H*), 1.21 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 6H, 9/9'-*H*), ppm.

^x Die Spektren entsprechen der Literatur^[112].

Experimenteller Teil

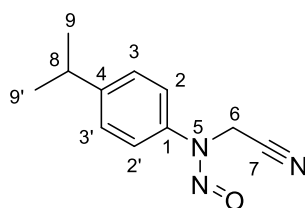
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 142.9 (o, C-1), 140.7 (o, C-4), 127.4 (+, C-3/3'), 117.1 (o, C-7), 113.7 (+, C-2/2'), 33.2 (+, C-8), 32.9 (-, C-6), 24.1 (+, C-9/9') ppm.

IR (ATR): ν = 3408, 2954, 2867, 1618, 1523, 1427, 1319, 1289, 1273, 1252, 1188, 1124, 1057, 878, 825, 810, 644, 609, 540 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 175.1235 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 175.1235 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

N-(*p*-Isopropylphenyl)-*N*-nitrosoaminoacetonitril (**29**):



Es werden 3.85 g (22.1 mmol) *N*-(*p*-Isopropylphenyl)-aminoacetonitril (**28**), 2.29 g (33.1 mmol) Natriumnitrit und 25 mL halbkonzentrierte Salzsäure nach **Methode 2.1** umgesetzt.

Ausbeute: 3.44 g \triangleq 77 %.

Schmelzpunkt (DSC): 49 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.44-7.47 (m, 2H, 2/2'-H), 7.39-7.41 (m, 2H, 3/3'-H), 4.77 (s, 2H, 6-H), 2.99 (sept, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, 1H, 8-H), 1.29 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, 6H, 9/9'-H) ppm.

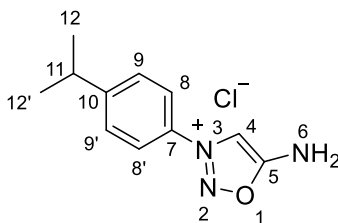
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 149.8 (o, C-4), 137.6 (o, C-1), 127.9 (+, C-3/3'), 120.4 (+, C-2/2'), 112.2 (o, C-7), 33.8 (+, C-8), 31.0 (-, C-6), 23.8 (+, C-9/9') ppm.

IR (ATR): ν = 3003, 2957, 2256, 1514, 1462, 1424, 1394, 1341, 1308, 1281, 1227, 1134, 1106, 1057, 1035, 936, 906, 837, 820, 756, 589, 557 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 226.0956 Da [M+Na⁺].

Gef.: 226.0954 Da [M+Na⁺].

***N*-(*p*-Isopropylphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (30):**



Es werden 2.60 g (11.4 mmol) *N*-(*p*-Isopropylphenyl)-*N*-nitrosoaminoacetonitril (**29**) und 15 mL methanolischer Salzsäure (5-10%ig) nach **Methode 3.2** umgesetzt.

Ausbeute: 0.778 g \triangleq 88 %.

Schmelzpunkt (DSC): 196 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.15 (s, 2H, 6-*H*), 8.66 (s, 1H, 4-*H*), 7.97-8.00 (m, 2H, 8/8'-*H*), 7.61-7.63 (m, 2H, 9/9'-*H*), 3.05 (sept, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 1H, 11-*H*), 1.24 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 6H, 12/12'-*H*) ppm.

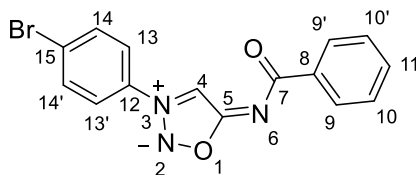
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 169.3 (o, C-5), 154.5 (o, C-10), 130.7 (o, C-7), 128.2 (+, C-9/9'), 122.6 (+, C-8/8'), 101.9 (+, C-4), 33.4 (+, C-11), 23.4 (C-12/12') ppm.

IR (ATR): ν = 2894, 1684, 1591, 1449, 1386, 1280, 1055, 977, 942, 844, 759, 678, 648, 631, 615, 550 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 204.1137 Da [M⁺].

Gef.: 204.1137 Da [M⁺].

N6-Benzoyl-N3-(p-bromphenyl)-sydnonimin (31):



Es werden nach **Methode 4.1** 1.00 g (3.62 mmol) *N*-(p-Bromphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (**8**) und 0.50 mL (4.34 mmol) Benzoylchlorid in 15 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 1.21 mL (8.68 mmol) Triethylamin (in 5 mL DCM (*abs.*)) hinzugegeben. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 40:1).

Ausbeute: 0.968 g \triangleq 78 %.

Schmelzpunkt (DSC): 198 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.64 (s, 1H, 4-*H*), 8.27-8.29 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.76-7.78 (m, 2H, 14/14'-*H*), 7.72-7.74 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.49-7.52 (m, 1H, 11-*H*), 7.42-7.45 (m, 2H, 10/10'-*H*) ppm.

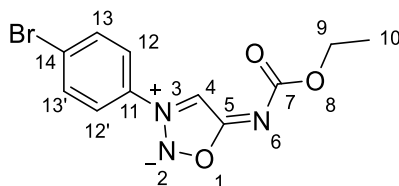
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 174.6 (o, C-5), 174.4 (o, C-7), 136.8 (o, C-8), 133.8 (+, C-14/14'), 132.7 (o, C-12), 131.7 (+, C-11), 129.5 (+, C-9/9'), 128.0 (+, C-10/10'), 127.7 (o, C-15), 122.9 (+, C-13/13'), 104.3 (+, C-4) ppm.

IR (ATR): ν = 3183, 3133, 3066, 1695, 1619, 1531, 1486, 1429, 1313, 1242, 1066, 1005, 970, 828, 706, 644, 503 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 344.0035 Da [M+H⁺].

Gef.: 344.0031 Da [M+H⁺].

***N*3-(*p*-Bromphenyl)-*N*6-ethoxycarbonyl-sydnonimin (32):**



Es werden nach **Methode 4.1** 0.501 g (1.81 mmol) *N*-(*p*-Bromphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (**8**) und 0.21 mL (2.17 mmol) Benzoylchlorid in 15 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 0.61 mL (4.35 mmol) Triethylamin (in 5 mL DCM (*abs.*)) hinzuge tropft. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 20:1).

Ausbeute: 0.427 g \triangleq 76 %.

Schmelzpunkt (DSC): 156 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (s, 1H, 4-*H*), 7.80-7.83 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.70-7.73 (m, 2H, 12/12'-*H*), 4.19 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 1.33 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

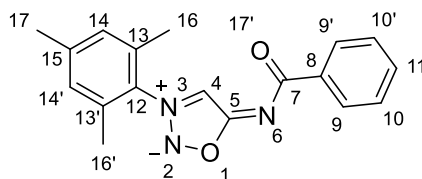
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 175.0 (o, C-5), 161.6 (o, C-7), 133.8 (+, C-13/13'), 132.7 (o, C-11), 127.6 (o, C-14), 122.9 (+, C-12/12'), 102.5 (+, C-4), 61.5 (-, C-9), 14.5 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): ν = 3129, 2974, 2900, 1651, 1558, 1488, 1429, 1363, 1277, 1200, 1109, 1068, 993, 970, 833, 784, 631, 562, 505, 447 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 311.9984 Da [M+H⁺].

Gef.: 311.9979 Da [M+H⁺].

N6-Benzoyl-N3-(2,4,6-trimethylphenyl)-sydnonimin (33):



Es werden nach **Methode 4.1** 0.500 g (2.09 mmol) *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (**12**) und 0.29 mL (2.50 mmol) Benzoylchlorid in 10 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 0.70 mL (5.01 mmol) Triethylamin (in 3 mL DCM (*abs.*)) hinzuge tropft. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 2:1).

Ausbeute: 0.560 g \triangleq 87 %.

Schmelzpunkt (DSC): 202 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.30-8.33 (m, 2H, 9/9'-H), 8.19 (s, 1H, 4-H), 7.48-7.52 (m, 1H, 11-H), 7.42-7.46 (m, 2H, 10/10'-H), 7.07 (s, 2H, 14/14'-H), 2.39 (s, 3H, 17-H), 2.16 (s, 6H, 16/16'-H) ppm.

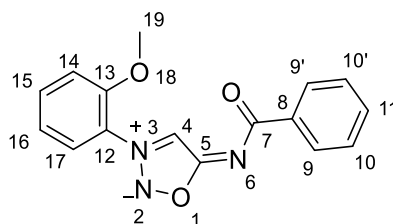
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 174.7 (o, C-5), 174.2 (o, C-7), 142.6 (o, C-15), 136.9 (o, C-8), 133.6 (o, C-13/13'), 131.5 (+, C-11), 130.2 (o, C-12), 129.8 (+, C-14/14'), 129.4 (+, C-9/9'), 128.0 (+, C-10/10'), 108.3 (+, C-4), 21.2 (+, C-17), 16.8 (+, C-16/16') ppm.

IR (ATR): ν = 3141, 2959, 1619, 1539, 1449, 1345, 1315, 1289, 1197, 1154, 1099, 1065, 1021, 951, 852, 814, 751, 714, 662, 576 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 308.1399 Da [M+H⁺].

Gef.: 308.1394 Da [M+H⁺].

N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (34):



Es werden nach **Methode 4.1** 1.80 g (7.91 mmol) *N*-(*o*-Methoxyphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (**16**) und 1.10 mL (9.49 mmol) Benzoylchlorid in 15 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 2.65 mL (19.0 mmol) Triethylamin (in 5 mL DCM (*abs.*)) hinzugegeben. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 40:1).

Ausbeute: 1.86 g \triangleq 80 %.

Schmelzpunkt (DSC): 199 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (s, 1H, 4-*H*), 8.30-8.32 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.63-7.69 (m, 2H, 15-*H* + 17-*H*), 7.47-7.51 (m, 1H, 11-*H*), 7.42-7.45 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.16-7.21 (m, 2H, 14-*H* + 16-*H*), 3.97 (s, 3H, 19-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 174.3 (o, C-5), 174.1 (o, C-7), 152.3 (o, C-13), 137.2 (o, C-8), 134.1 (+, C-15), 131.4 (+, C-11), 129.4 (+, C-9/9'), 128.0 (+, C-10/10'), 125.6 (+, C-17), 122.7 (o, C-12), 121.3 (+, C-16), 113.0 (+, C-14), 108.9 (+, C-4), 56.4 (+, C-19) ppm.

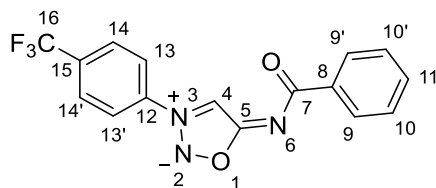
¹⁵N-NMR (61 MHz, CDCl₃): δ = -29.6 (N-6), -104.7 (N-3), -202.7 (N-2) ppm.

IR (ATR): ν = 3151, 3054, 2838, 1613, 1577, 1548, 1501, 1354, 1318, 1286, 1262, 1211, 1165, 1022, 957, 929, 858, 750, 707, 674 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 296.1035 Da [M+H⁺].

Gef.: 296.1032 Da [M+H⁺].

N6-Benzoyl-N3-(*p*-trifluormethylphenyl)-sydnonimin (35):



Es werden nach **Methode 4.1** 0.500 g (1.88 mmol) *N*-(*p*-Trifluormethylphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (**20**) und 0.26 mL (2.26 mmol) Benzoylchlorid in 10 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 0.63 mL (4.52 mmol) Triethylamin (in 3 mL DCM (*abs.*)) hinzugegeben. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 60:1).

Ausbeute: 0.458 g \pm 73 %.

Schmelzpunkt (DSC): 201 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.77 (s, 1H, 4-*H*), 8.27-8.29 (m, 2H, 9/9'-*H*), 8.02-8.04 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.88-7.90 (m, 2H, 14/14'-*H*), 7.49-7.53 (m, 1H, 11-*H*), 7.42-7.45 (m, 2H, 10/10'-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 174.6 (o, C-5), 174.4 (o, C-7), 136.7 (o, C-8), 136.2 (o, C-12), 135.0 (o, q, ²*J*_{C,F} = 35.6 Hz, C-15), 131.8 (+, C-11), 129.5 (+, C-9/9'), 128.1 (+, C-10/10'), 127.9 (+, q, ³*J*_{C,F} = 3.6 Hz, C-14/14'), 122.8 (o, q, ¹*J*_{C,F} = 273.3 Hz, C-16), 122.2 (+, C-13/13'), 104.6 (+, C-4) ppm.

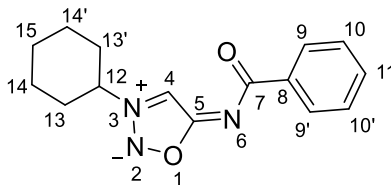
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -63.6 (s, CF₃) ppm.

IR (ATR): ν = 3185, 3082, 1628, 1548, 1442, 1317, 1292, 1181, 1122, 1063, 967, 845, 709, 685, 657, 590, 505, 465 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 334.0803 Da [M+H⁺].

Gef.: 334.0803 Da [M+H⁺].

N6-Benzoyl-N3-cyclohexylsydnonimin (36):



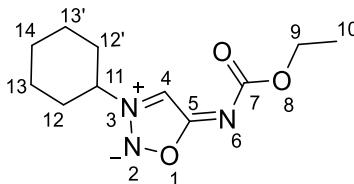
Es werden nach **Methode 4.1** 2.00 g (9.82 mmol) *N*-Cyclohexylsydnonimin-Hydrochlorid (**23**) und 1.37 mL (11.8 mmol) Benzoylchlorid in 30 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 3.28 mL (23.6 mmol) Triethylamin (in 5 mL DCM (*abs.*)) hinzugegeben. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 30:1).

Ausbeute: 2.55 g \pm 96 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.27-8.29 (m, 2H, 9/9'-H), 8.20 (s, 1H, 4-H), 7.46-7.51 (m, 1H, 11-H), 7.41-7.45 (m, 2H, 10/10'-H), 4.52 (tt, $J_{H,H} = 11.8$ Hz, $J_{H,H} = 3.9$ Hz, 1H, 12-H), 2.27-2.31 (m, 2H, 13/13'-H), 1.96-2.01 (m, 2H, 14/14'-H) 1.83-1.94 (m, 2H, 13/13'-H), 1.76-1.81 (m, 1H, 15-H), 1.41-1.52 (m, 2H, 14/14'-H), 1.24-1.35 (m, 1H, 15-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 174.4 (o, C-5), 174.2 (o, C-7), 137.1 (o, C-8), 129.3 (+, C-11), 129.3 (+, C-9/9'), 127.9 (+, C-10/10'), 104.0 (+, C-4), 64.6 (+, C-12), 32.2 (-, C-13/13'), 24.6 (-, C-14/14'), 24.5 (-, C-15) ppm.^y

N3-Cyclohexyl-N6-ethoxycarbonylsydnonimin (37):



Es werden nach **Methode 4.1** 1.00 g (4.91 mmol) *N*-Cyclohexylsydnonimin-Hydrochlorid (**23**) und 0.56 mL (5.89 mmol) Benzoylchlorid in 15 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 1.64 mL (11.8 mmol) Triethylamin (in 5 mL DCM (*abs.*)) hinzugegeben. Die Aufreinigung erfolgt

^y Die Spektren entsprechen der Literatur^[195].

säulenchromatographisch (DCM:MeOH 30:1).

Ausbeute: 1.13 g \triangleq 96 %.

Schmelzpunkt (DSC): 190 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.68 (s, 1H, 4-*H*), 4.48 (tt, $J_{H,H} = 11.8$ Hz, $J_{H,H} = 3.9$ Hz, 1H, 11-*H*), 4.16 (q, $J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2H, 9-*H*), 2.26-2.30 (m, 2H, 12/12'-*H*), 1.98-2.03 (m, 2H, 13/13'-*H*) 1.79-1.90 (m, 3H, 12/12'-*H* + 14-*H*), 1.43-1.55 (m, 2H, 13/13'-*H*), 1.26-1.37 (m, 4H, 14-*H* + 10-*H*) ppm.

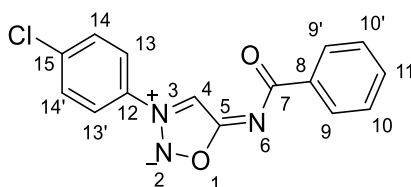
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 175.1 (o, C-5), 161.9 (o, C-7), 102.1 (+, C-4), 64.4 (+, C-11), 61.2 (-, C-9), 32.3 (-, C-12/12'), 24.7 (-, C-13/13'), 24.6 (-, C-14), 14.6 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): ν = 3133, 2980, 2932, 2852, 1649, 1562, 1452, 1393, 1360, 1272, 1218, 1156, 1110, 1076, 1063, 976, 953, 885, 790, 738, 627, 547, 506 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 240.1348 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 240.1350 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

***N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (38):**



Es werden nach **Methode 4.1** 0.300 g (1.29 mmol) *N*-(*p*-Chlorphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (**26**) und 0.18 mL (1.55 mmol) Benzoylchlorid in 10 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 0.43 mL (3.10 mmol) Triethylamin (in 3 mL DCM (*abs.*)) hinzugeotropft. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 40:1).

Ausbeute: 0.293 g \triangleq 76 %.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkt (DSC): 191 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.65 (s, 1H, 4-*H*), 8.26-8.29 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.79-7.84 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.58-7.61 (m, 2H, 14/14'-*H*), 7.48-7.52 (m, 1H, 11-*H*), 7.41-7.45 (m, 2H, 10/10'-*H*) ppm.

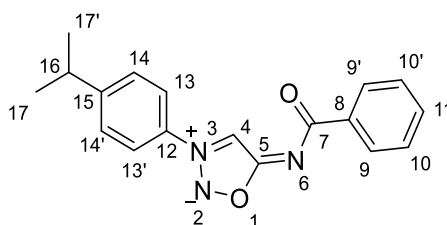
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 174.5 (o, C-5), 174.3 (o, C-7), 139.5 (o, C-15), 136.8 (o, C-8), 132.2 (o, C-12), 131.7 (+, C-11), 130.8 (+, C-14/14'), 129.5 (+, C-9/9'), 128.0 (+, C-10/10'), 122.8 (+, C-13/13'), 104.3 (+, C-4) ppm.

IR (ATR): ν = 3185, 3065, 1626, 1550, 1488, 1430, 1315, 1288, 1090, 968, 831, 727, 706, 641, 515, 496 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 300.0540 Da [M+H⁺].

Gef.: 300.0540 Da [M+H⁺].

N6-Benzoyl-N3-(*p*-isopropylphenyl)-sydnonimin (39):



Es werden nach **Methode 4.1** 0.666 g (2.78 mmol) *N*-(*p*-Isopropylphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid (**30**) und 0.39 mL (3.33 mmol) Benzoylchlorid in 15 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 0.93 mL (6.67 mmol) Triethylamin (in 5 mL DCM (*abs.*)) hinzugegeben. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 40:1).

Ausbeute: 0.741 g \pm 87 %.

Schmelzpunkt (DSC): 191 °C (Zers.).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.60 (s, 1H, 4-*H*), 8.30-8.33 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.75-7.78 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.42-7.52 (m, 5H, 14/14'-*H* + 11-*H* + 10/10'-*H*), 3.04 (sept, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, 1H, 16-*H*), 1.31 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, 6H, 17/17'-*H*) ppm.

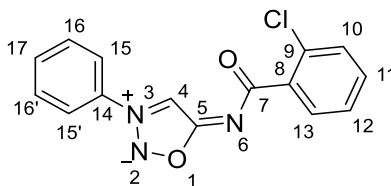
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 174.5 (o, C-5), 174.2 (o, C-7), 154.8 (o, C-15), 136.9 (o, C-8), 131.6 (o, C-12), 131.5 (+, C-11), 129.4 (+, C-9/9'), 128.5 (+, C-14/14'), 128.0 (+, C-10/10'), 121.4 (+, C-13/13'), 104.2 (+, C-4), 34.1 (+, C-16), 23.6 (+, C-17/17') ppm.

IR (ATR): ν = 3181, 2958, 2866, 1627, 1578, 1546, 1436, 1314, 1294, 1220, 1162, 1102, 1015, 974, 949, 837, 735, 706, 686, 664, 541 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 308.1399 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 308.1399 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

*N*6-(*o*-Chlorbenzoyl)-*N*3-phenylsydnonimin (**41**):



Es werden nach **Methode 4.1** 0.525 g (2.66 mmol) *N*-Phenylsydnonimin-Hydrochlorid^z (**40**) und 0.558 g (3.19 mmol) 2-Chlorbenzoylchlorid in 15 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 0.89 mL (6.38 mmol) Triethylamin (in 5 mL DCM (*abs.*)) hinzuge tropft. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 30:1).

Ausbeute: 0.696 g \triangleq 87 %.

Schmelzpunkt (DSC): 153 °C (Zers.).

^z Das Edukt wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von CATHARINA SCHMIDT^[149] am Institut für Organische Chemie der TU Clausthal hergestellt und konnte direkt verwendet werden.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.69 (s, 1H, 4-*H*), 7.97-7.80 (m, 1H, 13-*H*), 7.85-7.88 (m, 2H, 15/15'-*H*), 7.71-7.75 (m, 1H, 17-*H*), 7.64-7.69 (m, 2H, 16/16'-*H*), 7.40-7.43 (m, 1H, 10-*H*), 7.28-7.35 (m, 2H, 11-*H* + 12-*H*) ppm.

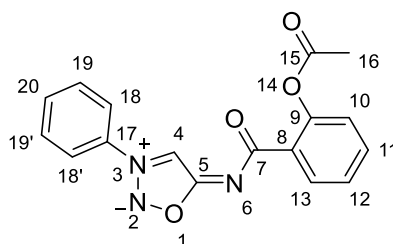
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 174.3 (o, C-5), 174.3 (o, C-7), 137.3 (o, C-8), 133.8 (o, C-14), 133.2 (+, C-17), 132.5 (o, C-9), 131.0 (+, C-13), 130.7 (+, C-11), 130.6 (+, C-16/16'), 130.5 (+, C-10), 126.4 (+, C-12), 121.5 (+, C-15/15'), 104.8 (+, C-4) ppm.

IR (ATR): ν = 3355, 3143, 3044, 1611, 1538, 1470, 1358, 1327, 1119, 1048, 966, 864, 761, 703, 671, 642, 520, 455 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 300.0540 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 300.0540 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

*N*6-(*o*-Acetoxymethyl)-*N*3-phenylsydnonimin (**42**):



Es werden nach **Methode 4.1** 0.450 g (2.28 mmol) *N*-Phenylsydnonimin-Hydrochlorid² (**40**) und 0.543 g (2.72 mmol) Benzoylchlorid in 15 mL DCM (*abs.*) suspendiert sowie 0.76 mL (5.46 mmol) Triethylamin (in 5 mL DCM (*abs.*)) hinzugegeben. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 40:1).

Ausbeute: 0.587 g \triangleq 80 %.

Schmelzpunkt (DSC): 158 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.60 (s, 1H, 4-*H*), 8.27 (dd, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, 13-*H*), 7.83-7.85 (m, 2H, 18/18'-*H*), 7.69-7.73 (m, 1H, 20-*H*), 7.62-7.66 (m, 2H, 19/19'-*H*), 7.46-7.50 (m, 1H, 11-*H*), 7.28-7.32 (m, 1H, 12-*H*), 7.08 (dd, $J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1H,

10-*H*), 2.41 (s, 3H, 16-*H*) ppm.

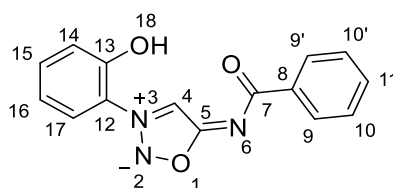
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 174.4 (o, C-5), 172.7 (o, C-7), 170.5 (o, C-15), 150.5 (o, C-9), 134.0 (o, C-17), 133.3 (+, C-20), 132.3 (+, C-11), 132.3 (+, C-13), 130.7 (+, C-19/19'), 129.9 (o, C-8), 125.9 (+, C-12), 123.5 (+, C-10), 121.7 (+, C-18/18'), 104.9 (+, C-4), 21.6 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): ν = 3138, 3070, 1750, 1620, 1573, 1538, 1468, 1357, 1308, 1185, 1076, 1010, 964, 916, 858, 824, 748, 680, 585, 516 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 324.0984 Da [M+H⁺].

Gef.: 324.0982 Da [M+H⁺].

***N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-hydroxyphenyl)-sydnonimin (**43**):**



Es werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**) in 5 mL DCM (*abs.*) gelöst und mit 1.33 g (10.0 mmol) Aluminium(III)chlorid versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 72 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer 10%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 30:1).

Ausbeute: 0.220 g \triangleq 78 %.

Schmelzpunkt (DSC): 143 °C (Zers.).

Experimenteller Teil

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 11.38 (br. s, 1H, 18-*H*), 8.68 (s, 1H, 4-*H*), 8.15-8.18 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.67-7.79 (m, 1H, 17-*H*), 7.56-7.60 (m, 1H, 15-*H*), 7.50-7.55 (m, 1H, 11-*H*), 7.45-7.48 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.22-7.24 (m, 1H, 14-*H*), 7.08-7.12 (m, 1H, 16-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 173.7 (o, C-5), 171.9 (o, C-7), 151.1 (o, C-13), 137.2 (o, C-8), 133.9 (+, C-15), 131.3 (+, C-11), 128.9 (+, C-9/9'), 128.1 (+, C-10/10'), 125.7 (+, C-17), 121.1 (o, C-12), 119.7 (+, C-16), 117.8 (+, C-14), 108.8 (+, C-4) ppm.

IR (ATR): ν = 3240, 2931, 2678, 1596, 1571, 1503, 1463, 1339, 1298, 1273, 1165, 1028, 979, 869, 747, 701, 667, 502, 475 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 282.0879 Da [M+H⁺].

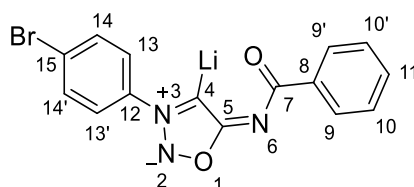
Gef.: 282.0878 Da [M+H⁺].

4.2 Reaktionen zu Kapitel 2.2

Allgemeine Vorschrift zur Deprotonierung von Sydnoniminen – Methode 5.1:

In einem NMR-Röhrchen werden 1.0 Äq. des vorgetrockneten Sydnonimines unter Stickstoffatmosphäre in 0.4 mL wasserfreiem THF-*d*₈ gelöst und mit 1.2 Äq. LHMDs (1M in THF) versetzt. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Die Probe wird NMR-spektroskopisch untersucht.

***N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-bromphenyl)-4-lithiumsydnonimin (49):**



Es werden nach **Methode 5.1** 0.020 g (0.057 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-bromphenyl)-sydnonimin (**31**) und 0.07 mL (0.068 mmol) LHMDs (1M in THF) verwendet.

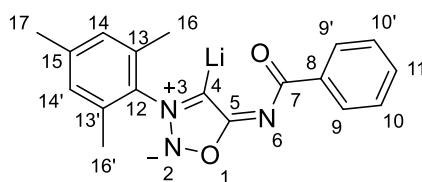
¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.29-8.31 (m, 2H, 9/9'-*H*), 8.07-8.09 (m, 2H, 13/13'-*H*),

Experimenteller Teil

7.69-7.71 (m, 2H, 14/14'-H), 7.29-7.31 (m, 1H, 11-H), 7.24-7.31 (m, 2H, 10/10'-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ = 186.5 (o, C-5), 171.2 (o, C-7), 154.7 (+, C-4), 140.7 (o, C-8), 140.2 (o, C-12), 133.2 (+, C-14/14'), 130.4 (+, C-11), 130.0 (+, C-9/9'), 127.9 (+, C-10/10'), 124.5 (o, C-15), 124.1 (+, C-13/13') ppm.

***N*6-Benzoyl-4-lithium-*N*3-(2,4,6-trimethylphenyl)-sydnonimin (50):**

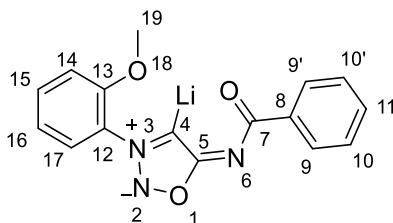


Es werden nach **Methode 5.1** 0.024 g (0.078 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(2,4,6-trimethylphenyl)-sydnonimin (**33**) und 0.09 mL (0.094 mmol) LHMDs (1M in THF) verwendet.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.21-8.22 (m, 2H, 9/9'-H), 7.22-7.25 (m, 1H, 11-H), 7.10-7.12 (m, 2H, 10/10'-H), 7.02 (s, 2H, 14/14'-H), 2.34 (s, 3H, 17-H), 2.02 (s, 6H, 16/16'-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ = 186.5 (o, C-5), 170.7 (o, C-7), 158.7 (o, C-4), 140.9 (o, C-8), 140.0 (o, C-15), 137.9 (o, C-13/13'), 134.5 (o, C-12), 130.1 (+, C-11), 129.8 (+, C-9/9'), 129.5 (+, C-14/14'), 127.8 (+, C-10/10'), 21.0 (+, C-17), 17.0 (+, C-16/16') ppm.

***N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-4-lithiumsydnonimin (51):**



Es werden nach **Methode 5.1** 0.022 g (0.075 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**) und 0.09 mL (0.089 mmol) LHMDs (1M in THF) verwendet.

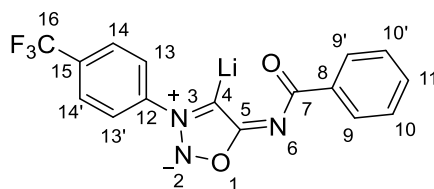
Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF- d_8): δ = 8.24–8.25 (m, 2H, 9/9'-H), 7.48–7.51 (m, 1H, 15-H), 7.46–7.47 (m, 1H, 17-H), 7.22–7.25 (m, 1H, 11-H), 7.19–7.20 (m, 1H, 14-H), 7.13–7.16 (m, 2H, 10/10'-H), 7.05–7.07 (m, 1H, 16-H), 3.73 (s, 3H, 19-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, THF- d_8): δ = 185.4 (o, C-5), 170.4 (o, C-7), 159.8 (o, C-4), 154.9 (o, C-13), 140.8 (o, C-8), 131.8 (+, C-15), 130.8 (o, C-12), 130.1 (+, C-11), 129.8 (+, C-9/9'), 128.2 (+, C-17), 127.9 (+, C-10/10'), 121.0 (+, C-16), 113.4 (+, C-14), 56.1 (+, C-19) ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (233 MHz, THF- d_8): δ = 0.58 ppm.

***N*6-Benzoyl-4-lithium-*N*3-(*p*-trifluormethylphenyl)-sydnonimin (52):**



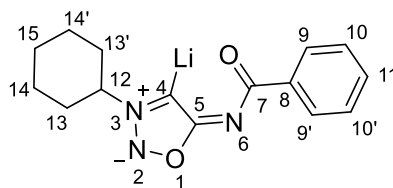
Es werden nach **Methode 5.1** 0.024 g (0.072 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-trifluormethylphenyl)-sydnonimin (**35**) und 0.09 mL (0.086 mmol) LHMDs (1M in THF) verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF- d_8): δ = 8.35–8.36 (m, 2H, 13/13'-H), 8.30–8.31 (m, 2H, 9/9'-H), 7.87–7.88 (m, 2H, 14/14'-H), 7.29–7.32 (m, 1H, 11-H), 7.25–7.27 (m, 2H, 10/10'-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, THF- d_8): δ = 186.7 (o, C-5), 171.4 (o, C-7), 155.7 (o, C-4), 143.8 (o, C-12), 140.6 (o, C-8), 132.4 (o, $^2J_{\text{C,F}}$ = 32.7 Hz, C-15), 130.5 (+, C-11), 130.0 (+, C-9/9'), 127.9 (+, C-10/10'), 127.4 (+, $^3J_{\text{C,F}}$ = 3.6 Hz, C-14/14'), 124.8 (o, q, $^1J_{\text{C,F}}$ = 272.3 Hz, C-16), 123.1 (+, C-13/13') ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, THF- d_8): δ = -62.4 (s, CF₃) ppm.

***N*6-Benzoyl-*N*3-cyclohexyl-4-lithiumsydnonimin (**53**):**

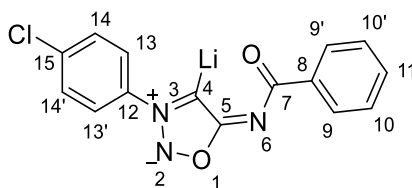


Es werden nach **Methode 5.1** 0.021 g (0.077 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-cyclohexylsydnonimin (**36**) und 0.09 mL (0.093 mmol) LHMDs (1M in THF) verwendet.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.33-8.35 (m, 2 H, 9/9'-*H*), 7.30-7.35 (m, 3 H, 10/10'-*H* + 11-*H*), 4.47 (tt, $J_{H,H}$ = 11.8 Hz, $J_{H,H}$ = 3.9 Hz, 1H, 12-*H*), 2.15-2.18 (m, 2 H, 13/13'-*H*), 1.96-2.03 (m, 2H, 13/13'-*H*) 1.88-1.92 (m, 2H, 14/14'-*H*), 1.73-1.78 (m, 1 H, 15-*H*), 1.45-1.53 (m, 2H, 14/14'-*H*), 1.22-1.30 (m, 1 H, 15-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ = 185.6 (o, C-5), 170.2 (o, C-7), 152.0 (o, C-4), 141.1 (o, C-8), 130.1 (+, C-11), 129.8 (+, C-9/9'), 127.8 (+, C-10/10'), 64.3 (+, C-12), 34.4 (-, C-13/13'), 26.1 (-, C-15), 25.9 (-, C-14/14') ppm.

***N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-4-lithiumsydnonimin (**54**):**



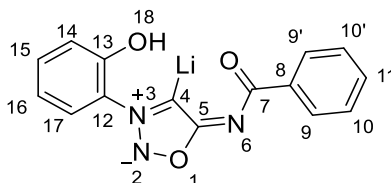
Es werden nach **Methode 5.1** 0.015 g (0.050 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (**38**) und 0.06 mL (0.060 mmol) LHMDs (1M in THF) verwendet.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.29-8.31 (m, 2H, 9/9'-*H*), 8.14-8.16 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.53-7.56 (m, 2H, 14/14'-*H*), 7.29-7.32 (m, 1H, 11-*H*), 7.24-7.27 (m, 2H, 10/10'-*H*) ppm.

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (150 MHz, THF- d_8): δ = 186.5 (o, C-5), 171.2 (o, C-7), 154.8 (o, C-4) 139.8 (o, C-15), 140.7 (o, C-8), 136.4 (o, C-12), 130.4 (+, C-11), 130.2 (+, C-14/14'), 130.0 (+, C-9/9'), 127.9 (+, C-10/10'), 123.9 (+, C-13/13') ppm.

***N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-hydroxyphenyl)-4-lithiumsydnonimin (55):**

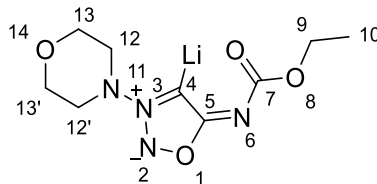


Es werden nach **Methode 5.1** 0.019 g (0.068 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-hydroxyphenyl)-sydnonimin (**43**) und 0.07 mL (0.074 mmol) LHMDs (1M in THF) verwendet.

^1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ = 8.21 (br. s, 2H, 9/9'-H), 7.41 (br. s, 1H, 17-H), 7.21-7.25 (m, 3H, 10/10'-H + 11-H), 7.03 (br. s, 1H, 15-H), 6.79 (br. s, 1H, 16-H), 6.37 (br. s, 1H, 14-H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, THF- d_8): δ = 185.2 (o, C-5), 170.7 (o, C-7), 162.6 (o, C-4), 153.8 (o, C-13), 140.7 (o, C-8), 131.2 (+, C-15), 130.2 (+, C-11), 130.0 (o, C-12), 129.8 (+, C-9/9'), 127.8 (+, C-10/10'), 126.1 (+, C-17), 123.6 (+, C-16), 112.6 (+, C-14) ppm.

***N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinyl-4-lithiumsydnonimin (56):**

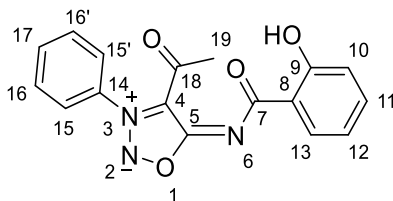


Es werden nach **Methode 5.1** 0.022 g (0.091 mmol) *N*6-Ethoxy-*N*3-morpholinyl-sydnonimin (**1**) und 0.11 mL (0.109 mmol) LHMDs (1M in THF) verwendet.

^1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ = 4.07 (q, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-H), 3.78-3.79 (m, 4H, 13/13'-H), 3.36-3.37 (m, 4H, 12/12'-H), 1.17 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ = 185.4 (o, C-5), 162.9 (o, C-7), 142.1 (o, C-4), 66.7 (-, C-13/13'), 61.5 (-, C-9), 56.2 (-, C-12/12'), 15.3 (+, C-10) ppm.

4-Acetyl-*N*6-(*o*-hydroxybenzoyl)-*N*3-phenylsydnonimin (**65**):



Es werden unter Schlenkbedingungen (analog zu **Methode 5.1**) 0.200 g (0.620 mmol) *N*6-(*o*-Acetoxybenzoyl)-*N*3-phenylsydnonimin (**42**) in 10 mL THF (*abs.*) gelöst und mit 0.74 mL (0.740 mmol) LHMDs (1M in THF) versetzt. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung (EE:PE 1:1) werden zwei Fraktionen^{aa} erhalten.

Ausbeute: 0.046 g \pm 23 % (Fraktion 1).

Schmelzpunkt (DSC): 145 °C.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 13.12 (s, 1H, O-*H*), 7.98-8.00 (m, 1H, 13-*H*), 7.78-7.80 (m, 2H, 15/15'-*H*), 7.73-7.77 (m, 1H, 11-*H*), 7.53-7.57 (m, 2H, 16/16'-*H*), 7.44-7.48 (m, 1H, 12-*H*), 7.40-7.44 (m, 1H, 17-*H*), 7.21-7.23 (m, 1H, 10-*H*), 1.76 (s, 3H, 19-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 194.7 (o, C-18), 156.3 (o, C-7), 156.0 (o, C-5), 152.9 (o, C-9), 141.8 (o, C-14), 136.7 (+, C-11), 129.7 (+, C-16/16'), 127.2 (+, C-17), 128.8 (+, C-13), 126.3 (+, C-12), 118.9 (+, C-15/15'), 116.8 (+, C-10), 116.1 (o, 8-C), 94.5 (o, C-4), 25.7 (+, C-19) ppm.

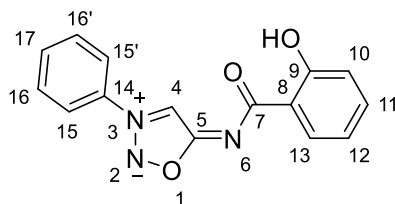
IR (ATR): ν = 3065, 2914, 1710, 1650, 1567, 1469, 1415, 1354, 1277, 1200, 1125, 1031, 951, 813, 751, 684, 629, 586, 528 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 346.0804 Da [$\text{M}+\text{Na}^+$].

Gef.: 346.0811 Da [$\text{M}+\text{Na}^+$].

^{aa} Fraktion 1 ist hier aufgeführt und Fraktion 2 ist als Verbindung **66** auf Seite **148** zu finden.

***N*6-(*o*-Hydroxybenzoyl)-*N*3-phenylsydnonimin (**66**):**



Es werden unter Schlenkbedingungen (analog zu **Methode 5.1**) 0.200 g (0.620 mmol) *N*6-(*o*-Acetoxybenzoyl)-*N*3-phenylsydnonimin (**42**) in 10 mL THF (*abs.*) gelöst und mit 0.74 mL (0.740 mmol) LHMDs (1M in THF) versetzt. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung (EE:PE 1:1) werden zwei Fraktionen^{bb} erhalten.

Ausbeute: 0.038 g \pm 22 % (Fraktion 2).

Schmelzpunkt (DSC): 164 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.31 (s, 1H, O-*H*), 9.14 (s, 1H, 4-*H*), 8.13-8.16 (m, 2H, 15/15'-*H*), 8.03-8.05 (m, 1H, 13-*H*), 7.79-7.83 (m, 1H, 17-*H*), 7.73-7.78 (m, 2H, 16/16'-*H*), 7.38-7.42 (m, 1H, 11-*H*), 6.86-6.90 (m, 2H, 10-*H* + 12-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 172.3 (o, C-7), 172.2 (o, C-5), 160.9 (o, C-9), 134.0 (+, C-11), 133.5 (o, C-14), 133.2 (+, C-17), 130.3 (+, C-13), 130.3 (+, C-16/16'), 122.6 (+, C-15/15'), 118.8 (o, C-8), 118.4 (+, C-12), 117.1 (+, C-10), 107.0 (+, C-4) ppm.

IR (ATR): ν = 3157, 2927, 2595, 2495, 1596, 1576, 1540, 1470, 1441, 1361, 1295, 1255, 1032, 974, 829, 761, 742, 671, 648, 536, 486 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 282.0879 Da [M+H⁺].

Gef.: 282.0879 Da [M+H⁺].

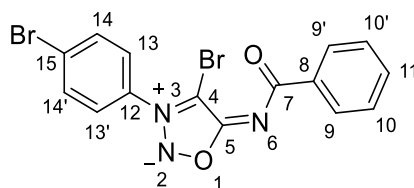
^{bb} Fraktion 2 ist hier aufgeführt und Fraktion 1 ist als Verbindung **65** auf Seite **147** zu finden.

4.3 Reaktionen zu Kapitel 2.3

Allgemeine Vorschrift zur Bromierung von Sydnoniminen – Methode 6.1:

Zu 1.0 Äq. des Sydnonimins werden 2.0 Äq. wasserfreies Natriumacetat und Eisessig gegeben und auf 0 °C gekühlt. Dann werden langsam 1.0 Äq. Brom (in etwas Eisessig) hinzuge tropft. Die benötigte Gesamtmenge an Eisessig ergibt sich dabei aus dem Pufferverhältnis von 0.9 g wasserfreiem Natriumacetat zu 6 mL Eisessig. Sobald das Brom vollständig hinzugegeben wurde, wird der Reaktionsansatz auf RT erwärmt und für 0.5 h gerührt. Der Ansatz wird auf Eiswasser gegossen und die wässrige Phase anschließend dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch.

***N*6-Benzoyl-4-brom-*N*3-(*p*-bromphenyl)-sydnonimin (67):**



Es werden 0.355 g (1.03 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-bromphenyl)-sydnonimin (**31**), 0.169 g (2.06 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 0.63 mL Eisessig und 0.05 mL (1.03 mmol) Brom (in 0.50 mL Eisessig) nach **Methode 6.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 2:1).

Ausbeute: 0.410 g \triangleq 94 %.

Schmelzpunkt (DSC): 168 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.30-8.32 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.82-7.85 (m, 2H, 14/14'-*H*), 7.57-7.60 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.50-7.53 (m, 1H, 11-*H*), 7.43-7.46 (m, 2H, 10/10'-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 172.3 (o, C-7), 165.6 (o, C-5), 136.2 (o, C-8), 133.6 (+, C-14/14'), 132.0 (+, C-11), 131.6 (o, C-12), 129.8 (+, C-9/9'), 128.1 (+, C-10/10'), 128.0 (o,

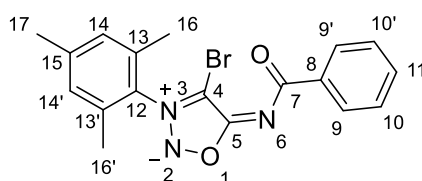
C-15), 126.5 (+, C-13/13'), 93.2 (o, C-4) ppm.

IR (ATR): ν = 3098, 3060, 2962, 1592, 1568, 1485, 1347, 1287, 1210, 1066, 1034, 1007, 827, 800, 715, 665, 558, 478 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 421.9140 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 421.9139 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

***N*6-Benzoyl-4-brom-*N*3-(2,4,6-trimethylphenyl)-sydnonimin (68):**



Es werden 0.317 g (1.03 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(2,4,6-trimethylphenyl)-sydnonimin (**33**), 0.169 g (2.06 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 0.63 mL Eisessig und 0.05 mL (1.03 mmol) Brom (in 0.50 mL Eisessig) nach **Methode 6.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:EE 20:1).

Ausbeute: 0.372 g \triangleq 93 %.

Schmelzpunkt (DSC): 166 °C (Zers.).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.32-8.34 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.49-7.51 (m, 1H, 11-*H*), 7.43-7.46 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.10 (s, 2H, 14/14'-*H*), 2.41 (s, 3H, 17-*H*), 2.13 (s, 6H, 16/16'-*H*) ppm.

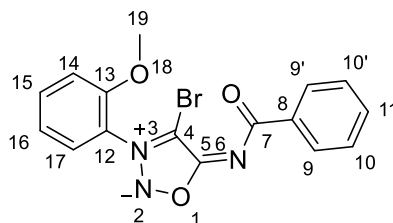
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 172.7 (o, C-7), 165.7 (o, C-5), 143.1 (o, C-15), 136.9 (o, C-8), 134.2 (o, C-13/13'), 131.7 (+, C-11), 129.8 (+, C-14/14'), 129.7 (+, C-9/9'), 129.0 (o, C-12), 128.0 (+, C-10/10'), 93.8 (o, C-4), 21.3 (+, C-17), 16.9 (+, C-16/16') ppm.

IR (ATR): ν = 2922, 1630, 1581, 1343, 1310, 1287, 1215, 1083, 1014, 853, 722, 671, 585, 504, 438 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 386.0504 Da $[M+H^+]$.

Gef.: 386.0504 Da $[M+H^+]$.

***N*6-Benzoyl-4-brom-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (69):**



Es werden 1.00 g (3.39 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 0.556 g (6.77 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 2.17 mL Eisessig und 0.17 mL (3.39 mmol) Brom (in 1.00 mL Eisessig) nach **Methode 6.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 30:1).

Ausbeute: 1.21 g \triangleq 96 %.

Schmelzpunkt (DSC): 145 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.32-8.34 (m, 2H, 9/9'-H), 7.67-7.71 (m, 1H, 15-H), 7.48-7.52 (m, 1H, 11-H), 7.42-7.45 (m, 3H, 10/10'-H + 17-H), 7.18-7.20 (m, 2H, 14-H + 16-H), 3.92 (s, 3H, 19-H) ppm.

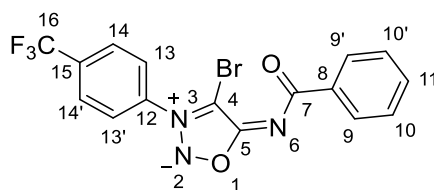
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 172.8 (o, C-7), 165.8 (o, C-5), 153.3 (o, C-13), 137.0 (o, C-8), 134.6 (+, C-15), 131.6 (+, C-11), 129.7 (+, C-9/9'), 127.9 (+, C-10/10'), 127.2 (+, C-17), 121.2 (o, C-12), 121.2 (+, C-16), 112.8 (+, C-14), 95.2 (o, C-4), 56.2 (+, C 19) ppm.

IR (ATR): ν = 3057, 2948, 2841, 1595, 1572, 1548, 1500, 1348, 1286, 1209, 1159, 1014, 892, 842, 793, 758, 712, 647, 573, 477 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 374.0140 Da $[M+H^+]$.

Gef.: 374.0139 Da $[M+H^+]$.

N6-Benzoyl-4-brom-N3-(*p*-trifluormethylphenyl)-sydnonimin (70):



Es werden 0.275 g (0.83 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-trifluormethylphenyl)-sydnonimin (**35**), 0.135 g (1.65 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 0.50 mL Eisessig und 0.04 mL (0.83 mmol) Brom (in 0.40 mL Eisessig) nach **Methode 6.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 40:1).

Ausbeute: 0.330 g \pm 97 %.

Schmelzpunkt (DSC): 176 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.29-8.31 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.96-7.99 (m, 2H, 14/14'-*H*), 7.86-7.88 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.49-7.53 (m, 1H, 11-*H*), 7.42-7.46 (m, 2H, 10/10'-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.8 (o, C-7), 165.4 (o, C-5), 136.5 (o, C-8), 135.4 (o, C-12), 135.1 (o, ²*J*_{C,F} = 34.5 Hz, C-15), 131.9 (+, C-11), 129.8 (+, C-9/9'), 128.0 (+, C-10/C-10'), 127.6 (+, ³*J*_{C,F} = 3.5 Hz, C-14/14'), 125.9 (+, C-13/13'), 122.8 (o, q, ¹*J*_{C,F} = 274.6 Hz, C-16), 92.7 (o, C-4) ppm.

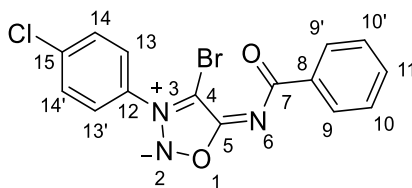
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -63.7 ppm.

IR (ATR): ν = 3355, 3264, 3065, 2924, 1593, 1444, 1355, 1316, 1208, 1165, 1112, 1064, 1035, 1011, 844, 715, 665, 600, 499, 493 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 411.9904 Da [M+H⁺].

Gef.: 411.9906 Da [M+H⁺].

***N*6-Benzoyl-4-brom-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (71):**



Es werden 0.300 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (**38**), 0.164 g (2.00 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 0.60 mL Eisessig und 0.04 mL (1.00 mmol) Brom (in 0.50 mL Eisessig) nach **Methode 6.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 2:1).

Ausbeute: 0.348 g \triangleq 92 %.

Schmelzpunkt (DSC): 170 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.29-8.31 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.66-7.68 (m, 2H, 14/14'-*H*), 7.63-7.65 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.49-7.52 (m, 1H, 11-*H*), 7.42-7.45 (m, 2H, 10/10'-*H*) ppm.

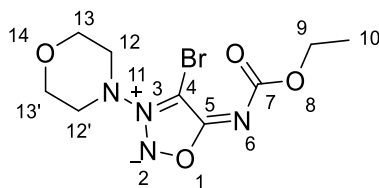
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 172.8 (o, C-7), 165.5 (o, C-5), 139.7 (o, C-15), 136.6 (o, C-8), 131.8 (+, C-11), 131.1 (o, C-12), 130.6 (+, C-14/14'), 129.8 (+, C-9/9'), 128.0 (+, C-10/10'), 126.3 (+, C-13/13'), 92.5 (o, C-4) ppm.

IR (ATR): ν = 3099, 2922, 1589, 1567, 1485, 1429, 1348, 1289, 1202, 1089, 1035, 1006, 831, 716, 667, 559, 526, 501, 440 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 399.9464 Da [M+Na⁺].

Gef.: 399.9464 Da [M+Na⁺].

4-Brom-*N*6-ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**72**):



Es werden 1.00 g (4.13 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinyl-sydnonimin (**1**), 0.677 g (8.26 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 3.00 mL Eisessig und 0.21 mL (4.13 mmol) Brom (in 1.51 mL Eisessig) nach **Methode 6.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE).

Ausbeute: 0.968 g \triangleq 73 %.

Schmelzpunkt (DSC): 164 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.21 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 3.96-3.98 (m, 4H, 13/13'-*H*), 3.49-3.51 (m, 4H, 12/12'-*H*), 1.32 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.1 (o, C-5), 159.0 (o, C-7), 87.4 (o, C-4), 66.0 (-, C-13/13'), 61.6 (-, C-9), 55.1 (-, C-12/12'), 14.5 (+, C-10) ppm.^{cc}

MS (ESI, 30 V) m/z (%) = 321.0 (100) [M+H⁺].

^{cc} Das Produkt ist literaturbekannt^[139], enthält jedoch keine vergleichbaren NMR-spektroskopischen Daten.

4.4 Reaktionen zu Kapitel 2.5

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Sydnonimin-Palladiumkomplexen (ausgehend von 4-Bromsydnoniminen mit *Tetrakis*-(triphenylphosphin)palladium(0)) – Methode 7.1:

Unter Schlenkbedingungen werden 1.0 Äq. des 4-Bromsydnonimines in THF (*abs.*) gelöst und 1.0 Äq. $\text{Pd(PPh}_3)_4$ hinzugegeben. Nach einiger Zeit fällt ein gelber Feststoff aus. Dieser wird nach 2-24 h abfiltriert und mit kaltem THF gewaschen. Falls kein Niederschlag ausfällt, wird eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.

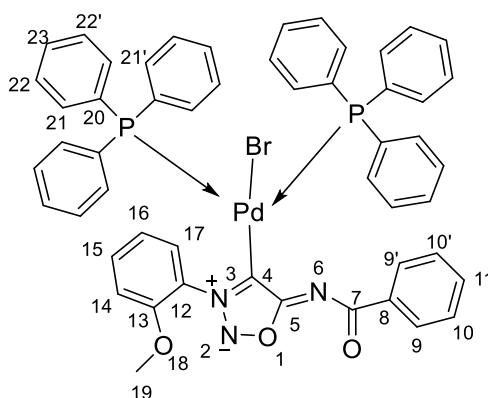
Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Sydnonimin-Übergangsmetallkomplexen (ausgehend von Sydnoniminen mit Übergangsmetallchloriden im Basischen) – Methode 7.2:

Unter Schlenkbedingungen werden 1.0 Äq. des Sydnonimines in THF (*abs.*) gelöst, mit 1.2 Äq. LHMDs (1M in THF) versetzt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird auf -50 °C gekühlt und 1.1 Äq. des Übergangsmetallchlorids hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird für 1 h bei -50 °C gerührt, auf RT erwärmt und für weitere 2-16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Sydnonimin-Palladiumkomplexen (ausgehend von Sydnoniminen mit Palladium(II)chlorid und Triphenylphosphin im Basischen) – Methode 7.3:

Unter Schlenkbedingungen werden 1.0 Äq. des Sydnonimines in THF (*abs.*) gelöst, mit 1.2 Äq. LHMDs (1M in THF) versetzt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird auf -10 °C gekühlt und 1.1 Äq. PdCl_2 sowie 2.2 Äq. PPh_3 hinzugegeben. Es wird auf RT erwärmt und für 4 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.

***trans*-Brom-(*N*6-benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) (73):**



Es werden 0.065 g (0.170 mmol) *N*6-Benzoyl-4-brom-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**69**), 0.200 g (0.170 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 5 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.1** umgesetzt.

Ausbeute: 0.116 g \triangleq 67 %.

Schmelzpunkt (DSC): 217 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.16-8.18 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.59-7.62 (m, 1H, 15-*H*), 7.54-7.47 (m, 12H, 21/21'-*H*), 7.48-7.51 (m, 1H, 11-*H*), 7.43-7.46 (m, 8H, 23-*H* + 10/10'-*H*), 7.32-7.34 (m, 12H, 22/22'-*H*), 7.02-7.03 (m, 1H, 14-*H*), 6.85-6.88 (m, 1H, C16-*H*), 6.61-6.63 (m, 1H, 17-*H*), 3.24 (s, 3H, 19-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 174.5 (o, t, ³*J*_{C,P} = 3.3 Hz, C-5), 170.6 (o, C-7), 153.6 (o, C-13), 139.6 (o, C-8), 134.6 (+, t, ²*J*_{C,P} = 6.2 Hz, C-21/21'), 132.2 (+, C-15), 130.5 (+, C-23), 130.4 (o, t, ¹*J*_{C,P} = 24.7 Hz, C-20), 129.8 (+, C-11), 129.4 (o, t, ²*J*_{C,P} = 8.0 Hz, C-4), 129.3 (+, C-9/9'), 128.4 (+, C-17), 128.1 (+, t, ³*J*_{C,P} = 5.1 Hz, C-22/22'), 127.3 (+, C-10/10') 125.7 (o, C-12), 120.2 (+, C-16), 112.6 (+, C-14), 55.7 (+, C-19) ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = 19.9 (s, *trans*) ppm.

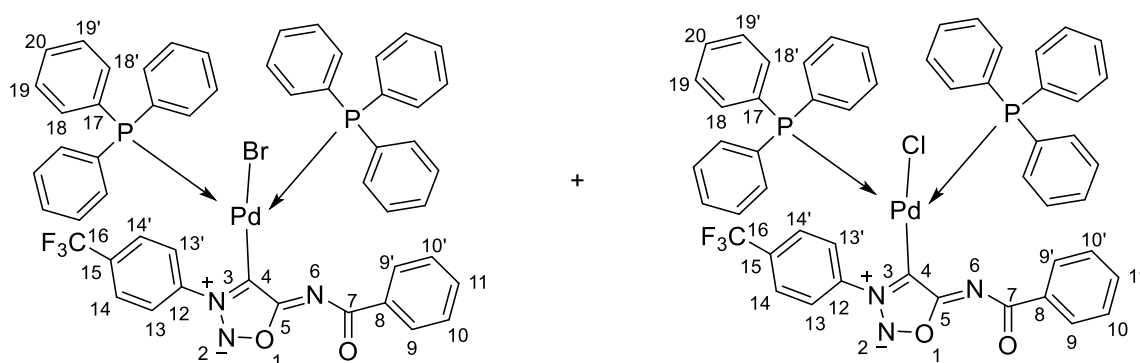
Experimenteller Teil

IR (ATR): $\nu = 3051, 1604, 1532, 1503, 1433, 1327, 1254, 1157, 1093, 1014, 912, 746, 691, 511 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 1004.0998 Da $[M+H]^+$.

Gef.: 1004.0999 Da $[M+H]^+$.

***trans*-Halogen-(*N*6-benzoyl-*N*3-(*p*-trifluormethylphenyl)-sydnonimin-4-yl)-*bis*(triphenylphosphin)-palladium(II) (76 + 77):**



Es werden 0.100 g (0.240 mmol) *N*6-Benzoyl-4-brom-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**70**), 0.280 g (0.170 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 6 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:1).

Bei dem Produkt handelt es sich um eine Mischfraktion des Komplexes mit Brom und Chlor als Ligand. Das Verhältnis der zwei Verbindungen kann über die Integrale im ^{31}P -NMR-Spektrum bestimmt werden.

Ausbeute: 0.145 g \triangleq 57 %.

Schmelzpunkt (DSC): 265 °C (Zers.).^{dd}

^{dd} Der gemessene Schmelzpunkt entspricht dem Schmelzpunkt für das Mischprodukt im Verhältnis 1:0.65.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren für das Brom-haltige Produkt **76**:

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.24-8.25 (m, 2H, 9/9'-H), 8.04-8.06 (m, 2H, 13/13'-H), 7.64-7.65 (m, 2H, 14/14'-H), 7.51-7.55 (m, 12H, 18/18'-H), 7.40-7.48 (m, 9H, 20-H + 10/10'-H + 11-H), 7.28-7.31 (m, 12H, 19/19'-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 172.8 (o, t, $^3J_{C,P}$ = 2.9 Hz, C-5), 171.0 (o, C-7), 139.1 (o, C-8), 138.9 (o, C-12), 134.3 (+, t, $^2J_{C,P}$ = 6.3 Hz, C-18/18'), 132.9 (o, q, $^2J_{C,F}$ = 33.3 Hz, C-15), 130.9 (+, C-20), 130.3 (+, C-11), 129.8 (o, t, $^1J_{C,P}$ = 25.0 Hz, C-17), 129.4 (+, C-9/9'), 129.0 (o, t, $^2J_{C,P}$ = 8.9 Hz, C-4), 128.3 (+, t, $^3J_{C,P}$ = 5.1 Hz, C-19/19'), 127.5 (+, C-10/10'), 125.9-126.0 (+, m, C-14/14'), 123.5 (+, C-13/13'), 123.2 (o, q, $^1J_{C,F}$ = 272.3 Hz, C-16) ppm.

NMR-Spektren für das Chlor-haltige Produkt **77** (vgl. s. Seite 163):

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.19-8.21 (m, 2H, 9/9'-H), 8.00-8.02 (m, 2H, 13/13'-H), 7.61-7.62 (m, 2H, 14/14'-H), 7.51-7.55 (m, 12H, 18/18'-H), 7.48-7.51 (m, 1H, 11-H), 7.40-7.44 (m, 8H, 20-H + 10/10'-H), 7.28-7.31 (m, 12H, 19/19'-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 173.0 (o, t, $^3J_{C,P}$ = 2.5 Hz, C-5), 171.0 (o, C-7), 139.0 (o, C-8), 139.0 (o, C-12), 134.2 (+, t, $^2J_{C,P}$ = 6.2 Hz, C-18/18'), 132.9 (o, q, $^2J_{C,F}$ = 33.2 Hz, C-15), 130.9 (+, C-20), 130.3 (+, C-11), 129.4 (+, C-9/9'), 129.3 (o, t, $^1J_{C,P}$ = 24.8 Hz, C-17), 128.4 (+, t, $^3J_{C,P}$ = 5.4 Hz, C-19/19'), 127.6 (o, t, $^2J_{C,P}$ = 9.4 Hz, C-4), 127.5 (+, C-10/10'), 125.9-126.0 (+, m, C-14/14'), 123.5 (+, C-13/13'), 123.2 (o, q, $^1J_{C,F}$ = 272.3 Hz, C-16) ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (s, Chlor), 20.5 (s, Brom) ppm.

IR (ATR): ν = 3074, 3053, 3023, 1601, 1571, 1541, 1511, 1480, 1433, 1421, 1393, 1338, 1315, 1300, 1193, 1160, 1137, 1096, 1064, 1037, 1029, 1022, 1006, 982, 932, 913, 867, 848, 826, 804, 783, 752, 743, 727, 708, 690, 664, 618, 604, 584, 520, 506, 493, 466, 455, 438, 422, 412 cm⁻¹.^{ee}

^{ee} Das gemessene IR-Spektrum entspricht dem IR-Spektrum für das Mischprodukt im Verhältnis 1:0.65.

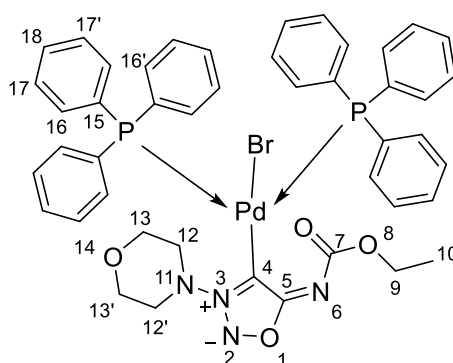
HRMS: Ber.: 1042.0765 Da [M+H⁺]. Brom

Gef.: 1042.0766 Da [M+H⁺]. Brom

Ber.: 998.1271 Da [M+H⁺]. Chlor

Gef.: 998.1264 Da [M+H⁺]. Chlor

***trans*-Brom-(*N*6-ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin-4-yl)-*bis*(triphenylphosphin)-palladium(II) (78):**



Es werden 0.083 g (0.260 mmol) 4-Brom-*N*6-ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**72**), 0.300 g (0.260 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 12 mL Dioxan (*abs.*) nach **Methode 7.1** umgesetzt. Da kein Niederschlag ausfällt, wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:MeOH 7:1).

Ausbeute: 0.201 g \triangleq 81 %.^{ff}

Schmelzpunkt (DSC): 197 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.65-7.66 (m, 12H, 16/16'-*H*), 7.40-7.32 (m, 6H, 18-*H*), 7.33-7.36 (m, 12H, 17/17'-*H*), 4.00 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 3.64 (t, $J_{H,H}$ = 4.6 Hz, 4H, 13/13'-*H*), 2.82 (t, $J_{H,H}$ = 4.6 Hz, 4H, 12/12'-*H*), 1.22 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 174.5 (o, C-5), 159.5 (o, C-7), 134.6-134.7 (+, m, C-16/16'), 130.7 (o, t, $^1J_{C,P}$ = 24.6 Hz, C-15), 130.6 (+, C-18), 128.0 (+, t, $^3J_{C,P}$ = 5.0 Hz, C-17/17'), 119.4 (o, br. s, C-4), 65.9 (-, C-13/13'), 60.2 (-, C-9), 55.1 (-, C-12/12'), 14.8 (+, C-10) ppm.

^{ff} Das Produkt enthält eine 15%ige Verschmutzung von Triphenylphosphinoxid und einem Dimer.

Experimenteller Teil

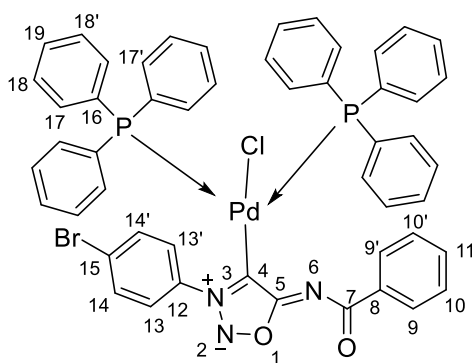
^{31}P -NMR (243 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.0$ (s, *trans*) ppm.

IR (ATR): $\nu = 3052, 2968, 2857, 1629, 1540, 1480, 1433, 1362, 1280, 1236, 1174, 1093, 1039, 885, 743, 689, 510 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 950.0978 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 950.0976 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

***trans*-Chlor-(N6-benzoyl-N3-(*p*-bromphenyl)-sydnonimin-4-yl)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) (75):**



Es werden 0.089 g (0.26 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-bromphenyl)-sydnonimin (**31**), 0.31 mL (0.31 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.200 g (0.28 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:1).

Ausbeute: 0.068 g \triangleq 26 %.

Schmelzpunkt (DSC): 234 °C (Zers.).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.19\text{--}8.20$ (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.74-7.54 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.52-7.55 (m, 12H, 17/17'-*H*), 7.47-7.49 (m, 2H, 14/14'-*H*), 7.37-7.43 (m, 9H, 19-*H* + 10/10'-*H* + 11-*H*), 7.28-7.31 (m, 12H, 18/18'-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.9$ (o, t, $^3J_{\text{C,P}} = 3.0 \text{ Hz}$, C-5), 171.0 (o, C-7), 139.1 (o, C-8), 135.3 (o, C-12), 134.2 (+, t, $^2J_{\text{C,P}} = 6.1 \text{ Hz}$, C-17/17'), 131.9 (+, C-14/14'), 130.8 (+, C-19), 130.2 (+, C-11), 129.4 (+, C-9/9'), 129.4 (o, t, $^1J_{\text{C,P}} = 24.3 \text{ Hz}$, C-16), 128.3 (+, t, $^3J_{\text{C,P}}$

Experimenteller Teil

= 5.3 Hz, C-18/18'), 127.4 (+, C-10/10'), 126.7 (o, t, $^2J_{C,P}$ = 8.7 Hz, C-4), 125.0 (o, C-15), 124.4 (+, C-13/13') ppm.

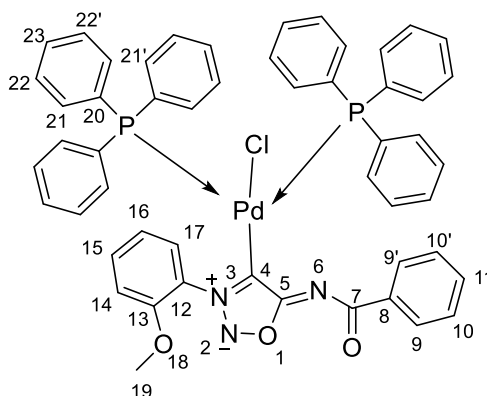
^{31}P -NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = 21.3 (s, *trans*) ppm.

IR (ATR): ν = 3050, 2961, 2923, 2852, 1601, 1540, 1480, 1432, 1334, 1260, 1094, 1002, 799, 745, 689, 505 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 1008.0502 Da [$\text{M}+\text{H}^+$].

Gef.: 1008.0496 Da [$\text{M}+\text{H}^+$].

***trans*-Chlor-(*N*6-benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-*bis*(triphenylphosphin)-palladium(II) (80):**



Es werden 0.082 g (0.28 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 0.33 mL (0.33 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.214 g (0.31 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 3:1).

Es werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.195 g (1.10 mmol) PdCl_2 , 0.577 g (2.20 mmol) PPh_3 und 20 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.3** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 3:1).

Ausbeute: 0.143 g \triangleq 54 % nach **Methode 7.2** und 0.427 g \triangleq 44 % nach **Methode 7.3**.

Schmelzpunkt (DSC): 212 °C (Zers.).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.07-8.09 (m, 2H, 9/9'-H), 7.52-7.55 (m, 1H, 15-H), 7.46-7.49 (m, 12H, 21/21'-H), 7.40-7.42 (m, 7H, 23-H + 11-H), 7.34-7.37 (m, 2H, 10/10'-H), 7.26-7.29 (m, 12H, 22/22'-H), 6.98-7.00 (m, 1H, 14-H), 6.75-6.78 (m, 1H, 16-H), 6.24-6.26 (m, 1H, 17-H), 3.13 (s, 3H, 19-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 173.2 (o, t, $^3J_{\text{C,P}}$ = 3.3 Hz, C-5), 170.7 (o, C-7), 153.8 (o, C-13), 139.5 (o, C-8), 134.4 (+, t, $^2J_{\text{C,P}}$ = 6.3 Hz, C-21/21'), 132.2 (+, C-15), 130.5 (+, C-23), 130.0 (o, t, $^1J_{\text{C,P}}$ = 24.5 Hz, C-20), 129.8 (+, C-11), 128.6 (+, C-9/9'), 128.6 (o, t, $^2J_{\text{C,P}}$ = 7.8 Hz, C-4), 128.4 (+, C-17), 128.2 (+, t, $^3J_{\text{C,P}}$ = 5.0 Hz, C-22/22'), 127.3 (+, C-10/10'), 125.8 (o, C-12), 120.2 (+, C-16), 112.4 (+, C-14), 55.5 (+, C-19) ppm.

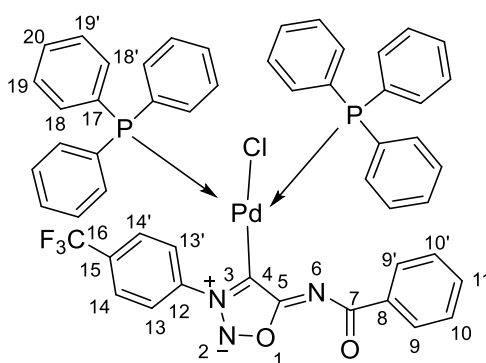
$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CDCl_3): δ = 20.8 (s, *trans*) ppm.

IR (ATR): ν = 3052, 2962, 1597, 1537, 1501, 1433, 1334, 1259, 1093, 1013, 798, 744, 690, 518 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 960.1503 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 960.1503 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

***trans*-Chlor-(*N*6-benzoyl-*N*3-(*p*-trifluormethylphenyl)-sydnonimin-4-yl)-*bis*(triphenylphosphin)-palladium(II) (77):**



Es werden 0.065 g (0.190 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-trifluormethylphenyl)-sydnonimin (**35**), 0.23 mL (0.230 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.150 g (0.21 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 10 mL

Experimenteller Teil

THF (*abs.*) nach **Methode 7.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 50:1).^{gg}

Ausbeute: 0.107 g \triangleq 55 %.

Schmelzpunkt (DSC): 258 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.19-8.20 (m, 2H, 9/9'-H), 8.00-8.02 (m, 2H, 13/13'-H), 7.61-7.62 (m, 2H, 14/14'-H), 7.51-7.54 (m, 12H, 18/18'-H), 7.47-7.50 (m, 1H, 11-H), 7.40-7.44 (m, 8H, 20-H + 10/10'-H), 7.28-7.31 (m, 12H, 19/19'-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 173.0 (o, t, ³J_{C,P} = 2.5 Hz, C-5), 171.0 (o, C-7), 139.0 (o, C-8), 138.9 (o, C-12), 134.2 (+, t, ²J_{C,P} = 6.3 Hz, C-18/18'), 132.9 (o, q, ²J_{C,F} = 33.4 Hz, C-15), 130.9 (+, C-20), 130.3 (+, C-11), 129.4 (+, C-9/9'), 129.3 (o, t, ¹J_{C,P} = 24.6 Hz, C-17), 128.4 (+, t, ³J_{C,P} = 5.3 Hz, C-19/19'), 127.6 (o, t, ²J_{C,P} = 9.4 Hz, C-4), 127.5 (+, C-10/10'), 125.9 (+, q, ³J_{C,F} = 3.4 Hz, C-14/14'), 123.5 (+, C-13/13'), 123.2 (o, q, ¹J_{C,F} = 272.5 Hz, C-16) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -63.2 ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (s, *trans*) ppm.

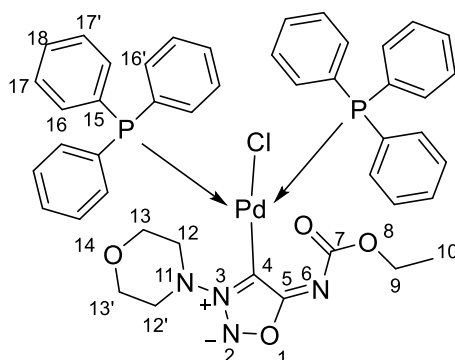
IR (ATR): ν = 3052, 2924, 2852, 1601, 1540, 1433, 1337, 1314, 1163, 1135, 1097, 1064, 1004, 864, 1004, 864, 746, 690, 506 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 998.1271 Da [M+H⁺].

Gef.: 998.1257 Da [M+H⁺].

^{gg} Das Produkt wird weiterhin auf Seite **157** als Mischfraktion erhalten.

***trans*-Chlor-(*N*6-ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinyl-sydnonimin-4-yl)-
bis(triphenylphosphin)-palladium(II) (81):**



Es werden 0.080 g (0.330 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 0.40 mL (0.40 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.255 g (0.360 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (1. EE:PE 3:1, 2. DCM:MeOH 15:1).

Ausbeute: 0.211 g \triangleq 70 %.^{hh}

Schmelzpunkt (DSC): 197 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.62-7.65 (m, 12H, 16/16'-*H*), 7.40-7.43 (m, 6H, 18-*H*), 7.33-7.36 (m, 12H, 17/17'-*H*), 3.95 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 3.60-3.61 (m, 4H, 13/13'-*H*), 2.75-2.77 (m, 4H, 12/12'-*H*), 1.18 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 174.8 (o, C-5), 159.5 (o, C-7), 134.7 (+, t, $^2J_{C,P}$ = 6.0 Hz, C-16/16'), 130.6 (+, C-18), 130.2 (o, t, $^1J_{C,P}$ = 24.0 Hz, C-15), 128.0 (+, t, $^3J_{C,P}$ = 5.3 Hz, C-17/17'), 118.0 (o, t, $^2J_{C,P}$ = 8.2 Hz, C-4), 65.9 (-, C-13/13'), 60.2 (-, C-9), 55.1 (-, C-12/12'), 14.8 (+, C-10) ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = 21.0 (s, *trans*) ppm.

^{hh} Das Produkt enthält eine 15%ige Verschmutzung von Triphenylphosphinoxid und einem Dimer.

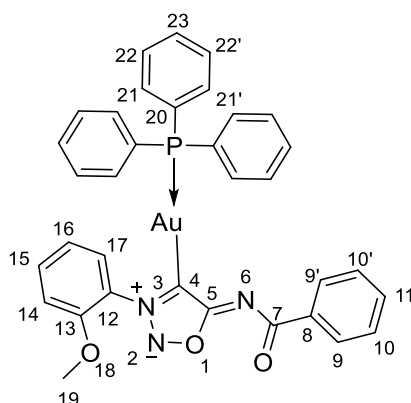
Experimenteller Teil

IR (ATR): $\nu = 3053, 2968, 2858, 1630, 1543, 1480, 1434, 1393, 1364, 1280, 1237, 1176, 1094, 1039, 886, 745, 690, 511 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 907.1561 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 907.1559 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

(N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-(triphenylphosphin)-gold(I) (86):



Es werden 0.054 g (0.180 mmol) N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 0.22 mL (0.220 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.100 g (0.200 mmol) Au(PPh₃)Cl und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 3:1).

Ausbeute: 0.119 g \triangleq 86 %.

Schmelzpunkt (DSC): 248 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.35\text{--}8.37$ (m, 2H, 9/9'-H), 7.57-7.58 (m, 1H, 17-H), 7.45-7.53 (m, 10H, 21/21'-H + 23-H + 15-H), 7.38-7.43 (m, 9H, 22/22'-H + 10/10'-H + 11-H), 7.04-7.07 (m, 1H, 16-H), 7.00-7.01 (m, 1H, 14-H), 3.70 (s, 3H, 19-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 180.0$ (o, d, $^3J_{C,P} = 7.6$ Hz, C-5), 172.0 (o, C-7), 156.0 (o, d, $^2J_{C,P} = 126.5$ Hz, C-4), 153.8 (o, C-13), 139.4 (o, C-8), 134.3 (+, d, $^2J_{C,P} = 14.2$ Hz, C-21/21'), 132.1 (+, C-15), 131.3 (+, C-23), 130.2 (+, C-11), 130.1 (o, d, $^1J_{C,P} = 55.6$ Hz, C-20), 129.2 (+,

Experimenteller Teil

C-9/9'), 128.9 (+, d, $^3J_{C,P} = 11.3$ Hz, C-22/22'), 127.9 (o, C-12), 127.8 (+, C-17), 127.6 (+, C10/10'), 120.2 (+, C-16), 112.3 (+, C-14), 55.9 (+, C-19) ppm.

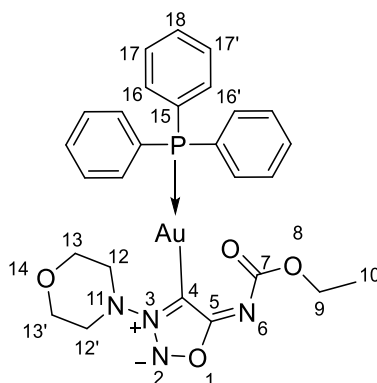
^{31}P -NMR (243 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.1$ (s) ppm.

IR (ATR): $\nu = 3051, 3018, 2963, 2839, 1596, 1563, 1498, 1435, 1335, 1282, 1254, 1099, 1022, 847, 746, 709, 690, 675, 536, 500$ cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 754.1534 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 754.1533 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

(N6-Ethoxycarbonyl-N3-morpholinylsydnonimin-4-yl)-(triphenylphosphin)-gold(I) (87):



Es werden 0.028 g (0.120 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 0.14 mL (0.140 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.064 g (0.130 mmol) $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 3:1).

Ausbeute: 0.041 g \triangleq 50 %.

Schmelzpunkt (DSC): 244 °C (Zers.).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.62\text{--}7.66$ (m, 6H, 16/16'-H), 7.52-7.55 (m, 3H, 18-H), 7.47-7.50 (m, 6H, 17/17'-H), 4.14 (q, $J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2H, 9-H), 3.82-3.84 (m, 4H, 13/13'-H), 3.64-3.65 (m, 4H, 12/12'-H), 1.27 (t, $J_{H,H} = 7.1$ Hz, 3H, 10-H) ppm.

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 180.8 (o, d, $^3J_{\text{C,P}} = 4.0$ Hz, C-5), 160.9 (o, C-7), 145.2 (o, d, $^2J_{\text{C,P}} = 125.5$ Hz, C-4), 134.3 (+, d, $^2J_{\text{C,P}} = 14.0$ Hz, C-16/16'), 130.6 (+, C-18), 129.8 (o, d, $^1J_{\text{C,P}} = 56.0$ Hz, C-15), 129.1 (+, d, $^3J_{\text{C,P}} = 11.5$ Hz, C-17/17'), 66.3 (-, C-13/13'), 60.4 (-, C-9), 55.8 (-, C-12/12'), 14.7 (+, C-10) ppm.

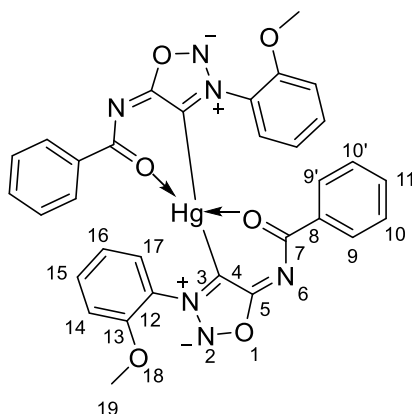
^{31}P -NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = 40.4 (s) ppm.

IR (ATR): ν = 2972, 2922, 2894, 2855, 1631, 1553, 1435, 1283, 1247, 1193, 1100, 1062, 1039, 893, 751, 692, 536, 504 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 701.1592 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 701.1592 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

***Bis*(N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-quecksilber(II) (88):**



Es werden 0.148 g (0.500 mmol) N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 0.60 mL (0.600 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.081 g (0.300 mmol) HgCl_2 und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.2** umgesetzt (dabei beträgt die Temperatur bei der Zugabe des HgCl_2 0 °C statt -50 °C). Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE:DCM 2:1:0.5).

Ausbeute: 0.183 g \triangleq 93 %.

Schmelzpunkt (DSC): 247 °C (Zers.).

Experimenteller Teil

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.10-8.12 (m, 2H, 9/9'-H), 7.78-7.79 (m, 1H, 17-H), 7.44-7.46 (m, 2H, 11-H + 15-H), 7.36-7.39 (m, 2H, 10/10'-H), 6.99-7.03 (m, 2H, 16-H + 14-H), 3.75 (s, 3H, 19-H) ppm.

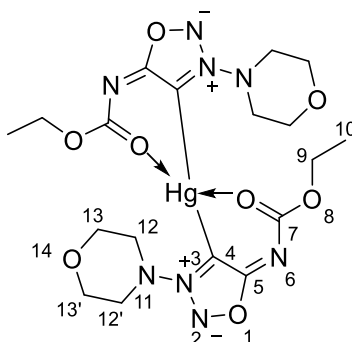
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 178.2 (o, C-5), 172.7 (o, C-7), 152.8 (o, C-13), 143.4 (o, C-4), 138.1 (o, C-8), 133.5 (+, C-15), 131.0 (+, C-11), 129.3 (+, C-9/9'), 127.7 (+, C-10/10'), 127.6 (+, C-17), 125.2 (o, C-12), 121.1 (+, C-16), 112.9 (+, C-14), 56.1 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): ν = 3057, 3022, 2843, 1595, 1563, 1501, 1349, 1284, 1207, 1152, 1041, 1013, 935, 851, 753, 730, 709, 673 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 813.1361 Da [M+Na⁺].

Gef.: 813.1344 Da [M+Na⁺].

Bis(N6-Ethoxycarbonyl-N3-morpholinylsydnonimin-4-yl)-quecksilber(II) (89):



Es werden 0.121 g (0.50 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 0.60 mL (0.60 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.081 g (0.30 mmol) HgCl₂ und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.2** umgesetzt (dabei beträgt die Temperatur bei der Zugabe des HgCl₂ 0 °C statt -50 °C). Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE).

Ausbeute: 0.133 g \pm 78 %.

Schmelzpunkt (DSC): 243 °C (Zers.).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 3.99 (q, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H, 9-*H*), 3.87-3.89 (m, 4H, 13/13'-*H*), 3.64-3.66 (m, 4H, 12/12'-*H*), 1.26 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

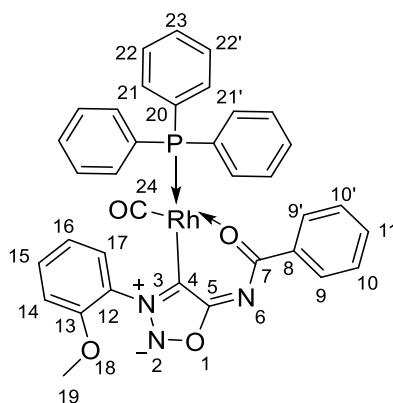
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 179.3 (o, C-5), 162.1 (o, C-7), 136.2 (o, C-4), 66.2 (-, C-13/13'), 61.2 (-, C-9), 56.5 (-, C-12/12'), 14.5 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): ν = 2969, 2926, 2899, 2864, 1629, 1538, 1395, 1366, 1285, 1247, 1200, 1148, 1103, 1041, 970, 887, 786, 569 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 707.1478 Da [$\text{M}+\text{Na}^+$].

Gef.: 707.1483 Da [$\text{M}+\text{Na}^+$].

(*N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-carbonyltriphenylphosphin-rhodium(I) (90):



Es werden 0.039 g (0.130 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 0.16 mL (0.160 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.100 g (0.200 mmol) $\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 7.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 100:1).

Ausbeute: 0.052 g \triangleq 58 %.

Schmelzpunkt (DSC): 268 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.58-7.61 (m, 6H, 21/21'-*H*), 7.52-7.54 (m, 1H, 17-*H*), 7.50-7.53 (m, 1H, 15-*H*), 7.46-7.48 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.38-7.41 (m, 3H, 23-*H*), 7.32-7.35 (m,

Experimenteller Teil

6H, 22/22'-H), 7.27-7.30 (m, 1H, 11-H), 7.05-7.11 (m, 4H, 16-H + 10/10'-H + 14-H), 3.86 (s, 3H, 19-H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.4 (o, dd, $^2J_{\text{C,P}} = 77.6$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 18.5$ Hz, C-24), 175.3 (o, d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.8$ Hz, C-5), 168.9 (o, $^3J_{\text{C,P}} = 1.7$ Hz, C-7), 154.5 (o, C-13), 143.9 (o, dd, $^2J_{\text{C,P}} = 104.4$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 47.3$ Hz, C-4), 136.5 (o, C-8), 134.5 (+, d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.1$ Hz, C-21/21'), 133.0 (o, d, $^1J_{\text{C,P}} = 40.6$ Hz, C-20), 132.8 (+, C-15), 130.6 (+, C-11), 130.4 (+, d, $^4J_{\text{C,P}} = 1.7$ Hz, C-23), 129.1 (+, C-9/9'), 128.6 (+, C-17), 128.4 (+, d, $^3J_{\text{C,P}} = 9.8$ Hz, C-22/22'), 127.6 (+, C10/10'), 126.6 (o, C-12), 120.7 (+, C-16), 112.6 (+, C-14), 56.2 (+, C-19) ppm.

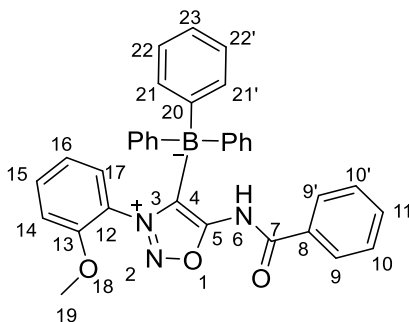
^{31}P -NMR (243 MHz, CDCl_3): δ = 32.4 (d, $J_{\text{P,Rh}} = 120.4$ Hz) ppm.

IR (ATR): ν = 3052, 2924, 2851, 1960, 1523, 1504, 1473, 1434, 1378, 1283, 1256, 1184, 1095, 1024, 871, 734, 692, 597, 571, 523 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 710.0686 Da [$\text{M}+\text{Na}^+$].

Gef.: 710.0695 Da [$\text{M}+\text{Na}^+$].

(5-Benzamid-3-(*o*-methoxyphenyl)-1,2,3-oxadiazol-3-ium-4-yl)-triphenylborat (45):



Es werden 0.100 g (0.340 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 0.41 mL (0.410 mmol) LHMDs (1M in THF), 1.63 mL (0.410 mmol) BPh_3 (0.25M in THF) und 10 mL THF (*abs.*) analog zu **Methode 7.2** umgesetzt (dabei beträgt die Temperatur bei der Zugabe des Triphenylborans -10°C statt -50°C). Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:5).

Ausbeute: 0.174 g \triangleq 96 %.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkt (DSC): 203 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.56 (s, 1H, 6-*H*), 7.50-7.52 (m, 1H, 11-*H*), 7.29-7.32 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.24-7.27 (m, 1H, 15-*H*), 7.16-7.17 (m, 6H, 21/21'-*H*), 7.06-7.09 (m, 6H, 22/22'-*H*), 7.02-7.04 (m, 5H, 23-*H* + 9/9'-*H*), 6.99-7.00 (m, 1H, 17-*H*), 6.75-6.78 (m, 1H, 16-*H*), 6.49-6.50 (m, 1H, 14-*H*), 3.58 (s, 3H, 19-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 166.0 (o, C-5), 162.7 (o, C-7), 152.9 (o, C-13), 152.4 (o, br. s, C-20), 142.4 (o, br. s, C-4), 135.3 (+, C-21/21'), 133.6 (+, C-11), 133.3 (+, C-15), 130.4 (o, C-8), 128.7 (+, C-10/10'), 127.8 (+, C-9/9'), 127.1 (+, C-17), 126.9 (+, C-22/22'), 124.5 (+, C-23), 122.5 (o, C-12), 120.0 (+, C-16), 111.5 (+, C-14), 55.3 (+, C-19) ppm.

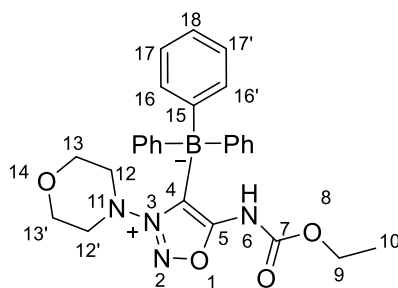
¹¹B-NMR (192 MHz, CDCl₃): δ = -10.1 (s) ppm.

IR (ATR): ν = 3288, 3062, 3040, 2995, 1711, 1569, 1500, 1430, 1382, 1286, 1254, 1201, 1052, 1021, 745, 700, 644, 569 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 560.2121 Da [M+Na⁺].

Gef.: 560.2122 Da [M+Na⁺].

(5-Ethylcarbamat-3-morpholinyl-1,2,3-oxadiazol-3-ium-4-yl)-triphenylborat (91):



Es werden 0.100 g (0.410 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 0.50 mL (0.500 mmol) LHMDs (1M in THF), 1.98 mL (0.500 mmol) BPh₃ (0.25M in THF) und 10 mL THF (*abs.*) analog zu **Methode 7.2** umgesetzt (dabei beträgt die Temperatur bei der Zugabe des Triphenylborans -10 °C statt -50 °C). Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:2).

Experimenteller Teil

Ausbeute: $0.173 \pm 87 \%$.

Schmelzpunkt (DSC): 121 °C (Zers.).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.33-7.35 (m, 6H, 16/16'-H), 7.20-7.22 (m, 6H, 17/17'-H), 7.11-7.13 (m, 3H, 18-H), 6.98 (s, 1H, 6-H), 4.12 (q, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H, 9-H), 3.24 (br. s, 4H, 13/13'-H), 3.00 (br. s, 4H, 12/12'-H), 1.20 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, 10-H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 165.9 (o, C-5), 152.7 (o, C-15), 149.7 (o, C-7), 136.7 (o, C-4), 135.1 (+, C-16/16'), 127.2 (+, C-17/17'), 124.8 (+, C-18), 65.7 (-, C-13/13'), 63.4 (-, C-9), 56.1 (-, C-12/12'), 13.9 (+, C-10) ppm.

^{11}B -NMR (192 MHz, CDCl_3): δ = -10.2 (s) ppm.

IR (ATR): ν = 3302, 3062, 2980, 2920, 2866, 1757, 1595, 1428, 1401, 1227, 1193, 1099, 1034, 892, 761, 733, 709, 651, 622, 550 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 507.2174 Da $[\text{M}+\text{Na}^+]$.

Gef.: 507.2148 Da $[\text{M}+\text{Na}^+]$.

4.5 Reaktionen zu Kapitel 2.6

Allgemeine Vortschrift für Methylthio- und Methylselenylsydnonimine – Methode 8.1:

Unter Schlenkbedingungen werden 1.0 Äq. des Sydnonimines in THF (*abs.*) gelöst, mit 1.2 Äq. LHMDs (1M in THF) versetzt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird auf 0 °C gekühlt und 1.2 Äq. des elementaren Chalkogens hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird für 1 h bei 0 °C gerührt und 1.2 Äq. MeI hinzugetropft. Es wird für 0.5 h gerührt, auf RT erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.

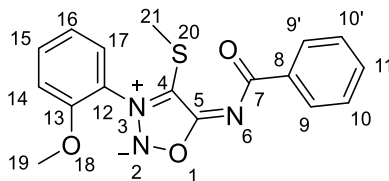
Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen aus 4-Thio-sydnonimininen – Methode 8.2:

Unter Schlenkbedingungen werden 1.0 Äq. des Sydnonimines in THF (*abs.*) gelöst, mit 1.2 Äq. LHMDs (1M in THF) versetzt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird auf 0 °C gekühlt und 1.2 Äq. des Schwefels hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird für 2.5 h bei 0 °C gerührt und 0.6 - 1.2 Äq. des Übergangsmetallsalzes hinzugegeben. Es wird für 0.5 h gerührt, auf RT erwärmt und für weitere 3-16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Oxidation von Methylthio-Sydnonimininen – Methode 8.3:

In einem Rundkolben werden 1.0 Äq. des Methylthiosydnonimines in DCM gelöst, auf -10 °C gekühlt und 1.2 Äq. *m*CPBA (77%ig) hinzugegeben. Nach 3 h wird gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzugegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM extrahiert. Dann werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch.

N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-4-methylthiosydnonimin (92):



Es werden 0.295 g (1.00 mmol) N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.038 g (1.20 mmol) Schwefel, 0.08 mL (1.20 mmol) Methyljodid und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 8.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 40:1).

Ausbeute: 0.212 g \triangleq 62 %.

Schmelzpunkt (DSC): 248 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.33-8.35 (m, 2H, 9/9'-H), 7.65-7.69 (m, 1H, 15-H), 7.47-7.51 (m, 1H, 11-H), 7.41-7.46 (m, 3H, 10/10'-H + 17-H), 7.16-7.21 (m, 2H, 16-H + 14-H), 3.90 (s, 3H, 19-H), 2.47 (s, 3H, 21-H) ppm.

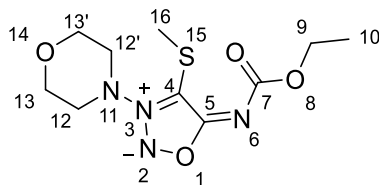
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.8 (o, C-7), 167.2 (o, C-5), 153.5 (o, C-13), 137.3 (o, C-8), 134.1 (+, C-15), 131.4 (+, C-11), 129.6 (+, C-9/9'), 127.9 (+, C-10/10'), 127.1 (+, C-17), 121.7 (o, C-12), 121.1 (+, C-16), 114.2 (o, C-4), 112.6 (+, C-14), 56.1 (+, C-19), 7.4 (+, C-21) ppm.

IR (ATR): ν = 3057, 2928, 2842, 1558, 1499, 1353, 1286, 1218, 1159, 1087, 1017, 794, 754, 706, 529 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 342.0912 Da [M+H⁺].

Gef.: 342.0915 Da [M+H⁺].

N6-Ethoxycarbonyl-4-methylthio-N3-morpholinylsydnonimin (93):



Es werden 0.500 g (2.06 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 2.48 mL (2.48 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.079 g (2.48 mmol) Schwefel, 0.16 mL (2.48 mmol) Methyljodid und 18 mL THF (*abs.*) nach **Methode 8.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE).

Ausbeute: 0.507 g \triangleq 85 %.

Schmelzpunkt (DSC): 137 °C, 224 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.20 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 3.96-3.99 (m, 4H, 13/13'-*H*), 3.51-3.54 (m, 4H, 12/12'-*H*), 2.46 (s, 3H, 16-*H*), 1.32 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

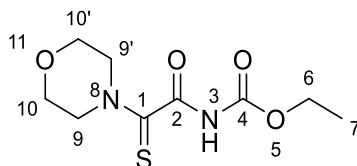
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 167.2 (o, C-5), 159.3 (o, C-7), 105.9 (o, C-4), 65.9 (-, C-13/13'), 61.3 (-, C-9), 55.2 (-, C-12/12'), 16.6 (+, C-16), 14.4 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): ν = 2973, 2931, 2901, 2858, 1660, 1595, 1408, 1368, 1290, 1260, 1204, 1102, 1049, 977, 878, 790, 722, 655, 557, 504 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 289.0971 Da [M+H⁺].

Gef.: 289.0970 Da [M+H⁺].

Ethyl-*N*-(1-morpholinyl-1-thioxo-ethan-2-on)-carbamat (97):



Es werden 0.242 g (1.00 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin, 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.038 g (1.20 mmol) Schwefel und 12 mL THF (*abs.*) analog zu **Methode 8.1** umgesetzt. Nach 2 h bei 0 °C wird 1 mL H₂O hinzuge tropft und auf RT erwärmt. Es wird für weitere 0.5 h gerührt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE).

Ausbeute: 0.154 g \triangleq 63 %.

Schmelzpunkt (DSC): 134 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.43 (br. s, 1H, 3-*H*), 4.26 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 6-*H*), 4.18-4.20 (m, 2H, 9-*H* o. 9'-*H*), 3.85-3.88 (m, 2H, 10-*H* o. 10'-*H*), 3.78-3.81 (m, 2H, 10-*H* o. 10'-*H*), 3.71-3.74 (m, 2H, 9-*H* o. 9'-*H*), 1.32 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 7-*H*) ppm.

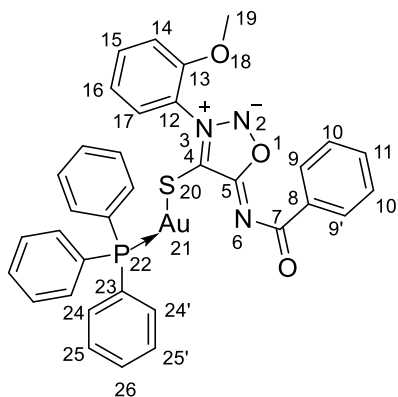
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 189.3 (o, C-1), 163.6 (o, C-2), 150.7 (o, C-4), 65.9 (-, C-10 o. C-10'), 65.8 (-, C-10 o. C-10'), 63.0 (-, C-6), 52.3 (-, C-9 o. C-9'), 47.3 (-, C-9 o. C-9'), 14.1 (+, C-7) ppm.

IR (ATR): ν = 3126, 2938, 2873, 1760, 1688, 1515, 1432, 1339, 1275, 1209, 1098, 1066, 1040, 1017, 874, 813, 763, 703, 609, 520 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 269.0572 Da [M+Na⁺].

Gef.: 269.0570 Da [M+Na⁺].

**(N6-(Benzoyl)-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-ylthio)-(triphenylphosphin)-gold(I)
(98):**



Es werden 0.075 g (0.250 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 0.30 mL (0.300 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.001 g (0.300 mmol) Schwefel, 0.150 g (0.300 mmol) Au(PPh₃)Cl und 8 mL THF (*abs.*) nach **Methode 8.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 1:2).

Ausbeute: 0.096 g \triangleq 48 %.

Schmelzpunkt (DSC): 199 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.24-8.26 (m, 2H, 9/9'-H), 7.57-7.60 (m, 1H, 15-H), 7.37-7.44 (m, 10H, 24/24'-H + 26-H + 17-H), 7.31-7.33 (m, 6H, 25/25'-H), 7.11-7.14 (m, 2H, 14-H + 16-H), 7.05-7.08 (m, 1H, 11-H), 6.78-6.81 (m, 2H, 10/10'-H), 3.88 (s, 3H, 19-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 172.9 (o, C-7), 168.6 (o, C-5), 154.1 (o, C-13), 137.9 (o, C-8), 134.1 (+, d, ²*J*_{C,P} = 14.0 Hz, C-24/24'), 133.3 (+, C-15), 131.5 (+, d, ⁴*J*_{C,P} = 1.7 Hz, C-26), 130.3 (+, C-11), 129.4 (+, C-9/9'), 129.2 (o, d, ¹*J*_{C,P} = 55.5 Hz, C-23), 129.0 (+, d, ³*J*_{C,P} = 11.8 Hz, C-25/25'), 127.8 (+, C-17), 127.2 (+, C-10/10'), 125.7 (o, C-4), 122.6 (o, C-12), 120.8 (+, C-16), 112.8 (+, C-14), 56.1 (+, C-19) ppm.

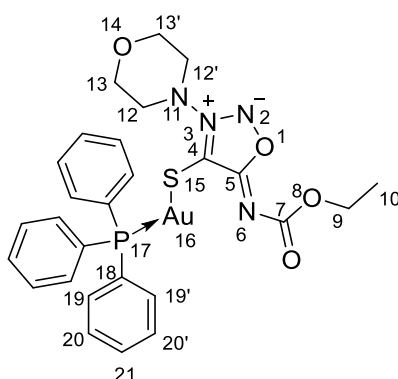
³¹P-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = 36.6 (s) ppm.

IR (ATR): ν = 3052, 2966, 2863, 1608, 1555, 1503, 1435, 1359, 1292, 1253, 1159, 1099, 1043, 1019, 996, 906, 744, 692, 539, 496 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 808.1074 Da [M+Na⁺].

Gef.: 808.1070 Da [M+Na⁺].

**(N6-Ethoxycarbonyl-N3-morpholinylsydnonimin-4-yl)thio)-(triphenylphosphin)-gold(I)
(99):**



Es werden 0.061 g (0.250 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 0.30 mL (0.300 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.001 g (0.300 mmol) Schwefel, 0.150 g (0.300 mmol) Au(PPh₃)Cl und 8 mL THF (*abs.*) nach **Methode 8.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 1:2).

Ausbeute: 0.067 g \triangleq 36 %.

Schmelzpunkt (DSC): 155 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 (m, 6H, 19/19'-*H*), 7.48-7.50 (m, 3H, 21-*H*), 7.42-7.45 (m, 6H, 20/20'-*H*), 3.93-3.94 (m, 4H, 13/13'-*H*), 3.73 (q, $^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 3.51-3.53 (m, 4H, 12/12'-*H*), 0.76 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 169.1 (o, C-5), 159.8 (o, C-7), 134.3 (+, d, $^2J_{C,P}$ = 14.1 Hz, C-19/19'), 131.4 (+, C-21), 130.0 (o, d, $^1J_{C,P}$ = 57.5 Hz, C-18), 128.9 (+, d, $^3J_{C,P}$ = 11.7 Hz, C-20/20'), 119.4 (o, C-4), 66.1 (-, C-13/13'), 60.4 (-, C-9), 53.5 (-, C-12/12'), 14.1 (+, C-10) ppm.

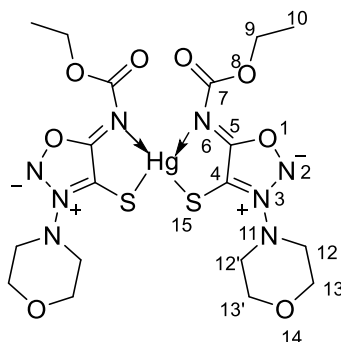
³¹P-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = 36.6 (s) ppm.

Experimenteller Teil

HRMS: Ber.: 877.0797 Da [M+Na⁺].

Gef.: 877.0764 Da [M+Na⁺].

Bis((N6-Ethoxycarbonyl-N3-morpholinylsydnonimin-4-yl)thio)quecksilber(II) (101):



Es werden 0.121 g (0.500 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 0.60 mL (0.600 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.019 g (0.600 mmol) Schwefel, 0.081 g (0.300 mmol) HgCl₂ und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 8.2** umgesetzt. Ein gelber Feststoff fällt aus, der mit THF und Et₂O großzügig gewaschen wird.

Ausbeute: 0.164 g \pm 88 %.

Schmelzpunkt (DSC): 179 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 4.01 (q, ³*J*_{H,H} = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 3.99-4.00 (m, 4H, 13/13'-*H*), 3.56-3.58 (m, 4H, 12/12'-*H*), 1.01 (t, ³*J*_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

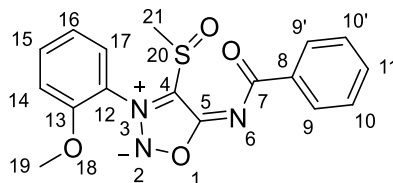
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 168.4 (o, C-5), 157.4 (o, C-7), 119.2 (o, C-4), 66.0 (-, C-13/13'), 61.3 (-, C-9), 53.7 (-, C-12/12'), 14.1 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): ν = 2977, 2924, 2900, 2871, 1671, 1596, 1432, 1365, 1289, 1248, 1191, 1089, 1021, 983, 879, 772, 724, 610, 593, 561, 511 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 771.0919 Da [M+Na⁺].

Gef.: 771.0916 Da [M+Na⁺].

***N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-4-methylsulfinylsydnonimin (**102**):**



Es werden 0.270 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-4-methylthiosydnonimin (**92**), 0.213 g (1.20 mmol) *m*CPBA (77%ig) und 15 mL DCM nach **Methode 8.3** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:1).

Ausbeute: 0.186 g \triangleq 66 %.

Schmelzpunkt (DSC): 158 °C, 185 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.28-8.31 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.67-7.71 (m, 1H, 15-*H*), 7.49-7.57 (m, 2H, 11-*H* + 17-*H*), 7.42-7.46 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.16-7.21 (m, 2H, 16-*H* + 14-*H*), 3.94 (s, 3H, 19-*H*), 3.37 (s, 3H, 21-*H*) ppm.

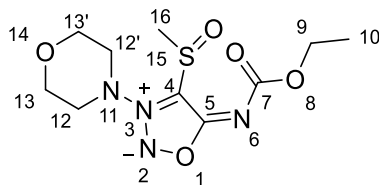
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 173.0 (o, C-7), 163.8 (o, C-5), 153.0 (o, C-13), 136.3 (o, C-8), 134.7 (+, C-15), 132.0 (+, C-11), 129.8 (+, C-9/9'), 128.0 (+, C-10/10'), 127.1 (+, C-17), 121.4 (+, C-16), 121.0 (o, C-12), 117.3 (o, C-4), 112.6 (+, C-14), 56.3 (+, C-19), 37.6 (+, C-21) ppm.

IR (ATR): ν = 3062, 3023, 2948, 1642, 1573, 1498, 1467, 1354, 1313, 1285, 1275, 1234, 1159, 1060, 1034, 1017, 982, 939, 807, 753, 706, 681, 586, 530, 474, 422 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 380.0681 Da [M+Na⁺].

Gef.: 380.0680 Da [M+Na⁺].

N6-Ethoxycarbonyl-4-methylsulfinyl-N3-morpholinylsydnonimin (103):



Es werden 0.110 g (0.380 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-4-methylthio-*N*3-morpholinylsydnonimin (**93**), 0.072 g (0.420 mmol) *m*CPBA (77%ig) und 15 mL DCM nach **Methode 8.3** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:MeOH 20:1).

Ausbeute: 0.082 g \triangleq 71 %.

Schmelzpunkt (DSC): 158 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.15-4.27 (m, 2H, 9-*H*), 3.97-4.00 (m, 4H, 13/13'-*H*), 3.56-3.65 (m, 4H, 12/12'-*H*), 3.30 (s, 3H, 16-*H*), 1.33 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

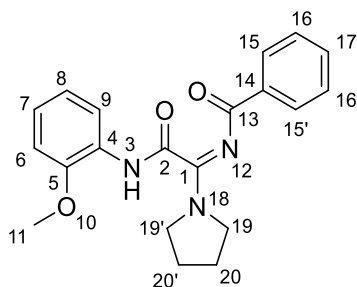
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 162.8 (o, C-5), 158.8 (o, C-7), 111.5 (o, C-4), 66.1 (-, C-13/13'), 62.0 (-, C-9), 56.7 (-, C-12/12'), 36.3 (+, C-16), 14.4 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): ν = 2986, 2914, 2865, 1670, 1607, 1406, 1367, 1299, 1255, 1206, 1147, 1103, 1042, 980, 942, 881, 798, 759, 719, 638, 560, 485, 443 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 327.0739 Da [M+Na⁺].

Gef.: 327.0738 Da [M+Na⁺].

(*E*)-*N*-(2-((*o*-Methoxyphenyl)amino)-2-oxo-1-(pyrrolidin-1-yl)ethyliden)benzamid (104**):**



In einem Rundkolben werden 0.100 g (0.280 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-4-methylsulfinylsydnonimin (**102**) in 5 mL MeOH gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann werden 0.07 mL (0.840 mmol) Pyrrolidin hinzuge tropft. Der Reaktionsansatz wird auf RT erwärmt und für 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:1).

Ausbeute: 0.064 g \triangleq 65 %.

Schmelzpunkt (DSC): 147 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.96 (s, 1H, 3-*H*), 8.10-8.12 (m, 2H, 15/15'-*H*), 7.94-7.96 (m, 1H, 9-*H*), 7.50-7.54 (m, 1H, 17-*H*), 7.41-7.46 (m, 2H, 16/16'-*H*), 7.12-7.16 (m, 1H, 7-*H*), 7.04-7.06 (m, 1H, 8-*H*), 6.93-6.97 (m, 1H, 6-*H*), 3.77 (s, 3H, 11-*H*), 3.61-3.66 (m, 4H, 19/19'-*H*), 1.92-1.96 (m, 4H, 20/20'-*H*) ppm.

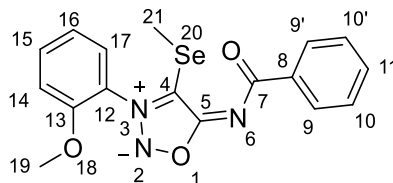
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 174.0 (o, C-13), 162.9 (o, C-1), 159.5 (o, C-2), 150.3 (o, C-5), 136.9 (o, C-14), 131.6 (+, C-17), 129.3 (+, C-15/15'), 128.0 (+, C-16/16'), 126.3 (o, C-4), 125.3 (+, C-7), 122.6 (+, C-9), 120.3 (+, C-8), 111.5 (+, C-6), 55.8 (+, C-11), 47.8 (-, C-19 o. C-19'), 47.6 (-, C-19 o. C-19'), 25.1 (-, C-20 o. C-20'), 23.7 (-, C-20 o. C-20') ppm.

IR (ATR): ν = 3250, 2967, 2874, 1672, 1596, 1527, 1451, 1329, 1309, 1286, 1256, 1159, 1115, 1025, 979, 893, 808, 747, 717, 669, 530, 441 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 374.1475 Da [M+Na⁺].

Gef.: 374.1483 Da [M+Na⁺].

N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-4-methylselenylsydnonimin (105):



Es werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.095 g (1.20 mmol) Selen, 0.08 mL (1.20 mmol) Methyljodid und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 8.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 40:1).

Ausbeute: 0.255 g \pm 66 %.

Schmelzpunkt (DSC): 240 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.32-8.35 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.64-7.69 (m, 1H, 15-*H*), 7.47-7.51 (m, 1H, 11-*H*), 7.41-7.45 (m, 3H, 10/10'-*H* + 17-*H*), 7.17-7.21 (m, 1H, 16-*H*), 7.15-7.17 (m, 1H, 14-*H*), 3.90 (s, 3H, 19-*H*), 2.38 (s, 3H, 21-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.8 (o, C-7), 168.8 (o, C-5), 153.3 (o, C-13), 137.5 (o, C-8), 134.0 (+, C-15), 131.3 (+, C-11), 129.6 (+, C-9/9'), 127.9 (+, C-10/10'), 127.0 (+, C-17), 122.5 (o, C-12), 121.1 (+, C-16), 112.5 (+, C-14), 107.1 (o, C-4), 56.1 (+, C-19), 7.4 (+, C-21) ppm.

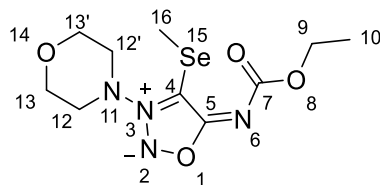
⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ = 106.9 (s) ppm.

IR (ATR): ν = 3056, 2930, 2841, 1553, 1498, 1339, 1311, 1284, 1254, 1207, 1160, 1014, 978, 753, 704, 684 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 390.0356 Da [M+H⁺].

Gef.: 390.0357 Da [M+H⁺].

N6-Ethoxycarbonyl-4-methylselenenyl-N3-morpholinylsydnonimin (106):



Es werden 0.242 g (1.00 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.095 g (1.20 mmol) Schwefel, 0.08 mL (1.20 mmol) Methyljodid und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 8.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 25:1).

Ausbeute: 0.282 g \pm 84 %.

Schmelzpunkt (DSC): 212 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.17 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 3.93-3.95 (m, 4H, 13/13'-*H*), 3.48-3.50 (m, 4H, 12/12'-*H*), 2.39 (s, 16-*H*), 1.29 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 186.6 (o, C-5), 159.5 (o, C-7), 98.4 (o, C-4), 66.0 (-, C-13/13'), 61.3 (-, C-9), 55.3 (-, C-12/12'), 14.5 (+, C-10), 7.9 (+, C-16) ppm.

⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ = 97.2 (s) ppm.

IR (ATR): ν = 2972, 2932, 2900, 2858, 1662, 1592, 1405, 1371, 1198, 1146, 1100, 1056, 1042, 1024, 934, 882, 791 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 337.0415 Da [M+H⁺].

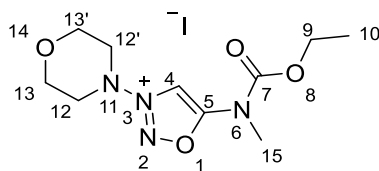
Gef.: 337.0414 Da [M+H⁺].

4.6 Reaktionen zu Kapitel 2.7

Allgemeine Vorschrift zur Methylierung von Sydnoniminen mit MeI – Methode 9.1:

In einem Rundkolben werden 1.0 Äq. des Sydnonimines in Aceton gelöst und mit 6 Äq. MeI versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch oder durch Ausfällen und Waschen mit Et₂O.

N6-Ethoxycarbonyl-N6-methyl-N3-morpholinylsydnonimin-3-iumiodid (107):



Es werden nach **Methode 9.1** 1.10 g (4.54 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 1.70 mL (27.24 mmol) MeI und 25 mL Aceton umgesetzt. Das erhaltene Öl wird mit Et₂O gewaschen und anschließend aus einem EtOH:Et₂O-Gemisch (1:1) im Gefrierfach (-18 °C) auskristallisiert.

Ausbeute: 1.53 g \triangleq 87 %.

Schmelzpunkt (DSC): 121 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.06 (br. s, 1H, 4-*H*), 4.58 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 4.00-4.06 (m, 8H, 12/12'-*H* + 13/13'-*H*), 3.63 (s, 3H, 15-*H*), 1.45 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.ⁱⁱ

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 164.5 (o, C-5), 150.0 (o, C-7), 106.2 (+, C-4), 66.5 (-, C-9), 65.0 (-, C-13/13'), 54.3 (-, C-12/12'), 33.7 (+, C-15), 14.3 (+, C-10) ppm.

ⁱⁱ Die Verbindung ist literaturbekannt.^[185]

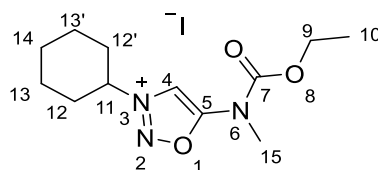
Experimenteller Teil

IR (ATR): $\nu = 3063, 2976, 2926, 2864, 1744, 1673, 1620, 1407, 1320, 1266, 1239, 1150, 1104, 1020, 892, 761, 560, 505 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 257.1250 Da [M^+].

Gef.: 257.1250 Da [M^+].

***N*3-Cyclohexyl-*N*6-ethoxycarbonyl-*N*6-methylsydnonimin-3-iumiodid (**111**):**



Es werden nach **Methode 9.1** 0.239 g (1.00 mmol) *N*3-Cyclohexyl-*N*6-ethoxycarbonyl-sydnonimin (**37**), 0.38 mL (6.00 mmol) MeI und 10 mL Aceton umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 10:1).

Ausbeute: 0.076 g \pm 20 %.

Schmelzpunkt (DSC): 113 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.47$ (s, 1H, 4-*H*), 5.56-6.61 (m, 1H, 11-*H*), 4.61 (q, $J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2H, 9-*H*), 3.65 (s, 3H, 15-*H*), 2.53-2.56 (m, 2H, 12/12'-*H*), 1.98-2.07 (m, 4H, 12/12'-*H* + 13/13'-*H*), 1.79-1.83 (m, 1H, 14-*H*), 1.59-1.70 (m, 2H, 13/13'-*H*), 1.49 (t, $J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2H, 10-*H*), 1.31-1.43 (m, 1H, 14-*H*) ppm.

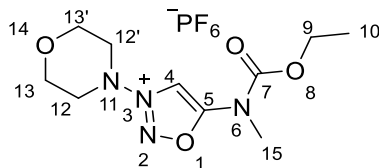
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.1$ (o, C-5), 149.9 (o, C-7), 111.2 (+, C-4), 67.8 (+, C-11), 66.6 (-, C-9), 33.9 (+, C-15), 32.1 (-, C-12/12'), 24.2 (-, C-13/13'), 24.2 (-, C-14), 14.4 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): $\nu = 3075, 2932, 2858, 1742, 1621, 1449, 1413, 1371, 1296, 1248, 1225, 1152, 1102, 1009, 935, 895, 872, 811, 756, 644, 501, 438 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 254.1505 Da [M^+].

Gef.: 254.1502 Da [M^+].

N6-Ethoxycarbonyl-N6-methyl-N3-morpholinylsydnonimin-3-iumhexafluorosphat (114):



In einem Rundkolben werden 0.030 g (0.08 mmol) N6-Ethoxycarbonyl-N6-methyl-N3-morpholinylsydnonimin-3-iumiodid (**107**) in 4 mL H₂O (*dest.*) gelöst und mit 0.013 g (0.08 mmol) NaPF₆ (in 1 mL H₂O (*dest.*)) versetzt. Nach 1 h fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und mit H₂O (*dest.*) gewaschen wird.

Ausbeute: 0.014 g \triangleq 45 %.

Schmelzpunkt (DSC): 122 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.20 (br. s, 1H, 4-*H*), 4.40 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 3.90-3.93 (m, 4H, 13/13'-*H*), 3.75-3.78 (m, 4H, 12/12'-*H*), 3.47 (s, 3H, 15-*H*), 1.34 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 164.4 (o, C-5), 150.3 (o, C-7), 105.0 (+, C-4), 65.1 (-, C-9), 64.3 (-, C-13/13'), 53.4 (-, C-12/12'), 32.9 (+, C-15), 14.0 (+, C-10) ppm.

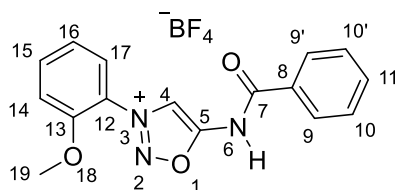
³¹P-NMR (243 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -145.6 (sept, $^1J_{P,F}$ = 712.0 Hz) ppm.

IR (ATR): ν = 3180, 2985, 2930, 2874, 1745, 1623, 1459, 1410, 1375, 1325, 1270, 1241, 1156, 1109, 1027, 831, 769, 625, 556, 514 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 257.1250 Da [M⁺].

Gef.: 257.1250 Da [M⁺].

N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-hydrotetrafluorborat (44):



Es werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**) in 12 mL THF gelöst und anschließend bei 0 °C mit einigen Tropfen HBF₄-Lösung (48%ig in H₂O) versetzt. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der nach 3 h abfiltriert und mit THF gewaschen wird.

Ausbeute: 0.297 g \pm 78 %.

Schmelzpunkt (DSC): 199 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.33 (br. s, 1H, 4-*H*), 8.72 (br. s, 1H, 6-*H*), 8.13-8.15 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.85-7.87 (m, 1H, 17-*H*), 7.80-7.85 (m, 1H, 15-*H*), 7.67-7.71 (m, 1H, 11-*H*), 7.58-7.62 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.51-7.53 (m, 1H, 14-*H*), 7.28-7.32 (m, 1H, 16-*H*), 3.97 (s, 3H, 19-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.9 (o, C-5), 166.8 (o, C-7), 152.5 (o, C-13), 135.2 (+, C-15), 133.3 (+, C-11), 132.8 (o, C-8), 128.8 (+, C-9/9'), 128.8 (+, C-10/10'), 126.6 (+, C-17), 121.4 (o, C-12), 121.3 (+, C-16), 114.1 (+, C-14), 112.3 (+, C-4), 56.9 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): ν = 3276, 3245, 1704, 1617, 1594, 1533, 1495, 1449, 1284, 1254, 1176, 1069, 1009, 884, 759, 706, 671, 521, 475 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 296.1030 Da [M⁺].

Gef.: 296.1032 Da [M⁺].

4.7 Reaktionen zu Kapitel 2.8

Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von Sydnoniminen mit Isocyanaten/Isothiocyanaten im Basischen – Methode 10.1:

Unter Schlenkbedingungen werden 1.0 Äq. des Sydnonimines in THF (*abs.*) gelöst, mit 1.2 Äq. LHMDs (1M in THF) versetzt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 2.2 Äq. Isocyanat/Isothiocyanat hinzugegeben und für 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von Sydnonen mit Isocyanaten im Basischen – Methode 10.2:

Unter Schlenkbedingungen werden 1.0 Äq. des Sydnon in THF (*abs.*) gelöst und auf -50 °C gekühlt. Dann werden 1.2 Äq. LHMDs (1M in THF) hinzugefügt und für 0.5 h bei -50°C gerührt. Anschließend werden 2.4 Äq. Isocyanat hinzugegeben und für 2 h gerührt. Der Reaktionsansatz wird auf RT erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von Sydnoniminen mit Tetracyanoethylen (TCNE) im Basischen – Methode 10.3:

Unter Schlenkbedingungen werden 1.0 Äq. des Sydnonimines in THF (*abs.*) gelöst, mit 1.2 Äq. LHMDs (1M in THF) versetzt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 1.2 Äq. TCNE hinzugegeben und für 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.

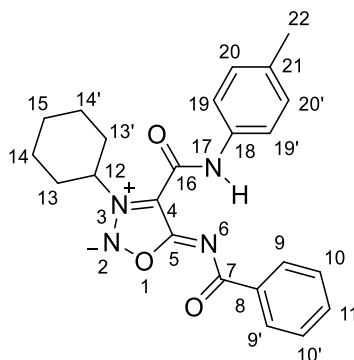
Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von Sydnoniminen mit Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) im Basischen – Methode 10.4:

Unter Schlenkbedingungen werden 1.0 Äq. des Sydnonimines in THF (*abs.*) gelöst, mit 1.5 Äq. LHMDs (1M in THF) versetzt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden

Experimenteller Teil

1.2 Äq. DIAD hinzugegeben und für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.

***N*6-Benzoyl-*N*3-cyclohexyl-4-(*N*-(*p*-methylphenyl)carbamoyl)-sydnonimin (**116**):**



Es werden 0.271 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-cyclohexylsydnonimin (**36**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.28 mL (2.20 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 100:1).

Ausbeute: 0.399 g \pm 99 %.

Schmelzpunkt (DSC): 198 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.21 (s, 1H, 17-*H*), 8.24-8.25 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.55-7.56 (m, 2H, 19/19'-*H*), 7.53-7.57 (m, 1H, 11-*H*), 7.46-7.48 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.18-7.19 (m, 2H, 20/20'-*H*), 5.94 (tt, $J_{H,H}$ = 11.6 Hz, $J_{H,H}$ = 3.6 Hz, 1H, 12-*H*), 2.37-2.39 (m, 2H, 13/13'-*H*), 2.35 (s, 3H, 22-*H*), 1.93-2.01 (m, 4H, 13/13'-*H* + 14/14'-*H*), 1.80-1.82 (m, 1H, 15-*H*), 1.54-1.61 (m, 2H, 14/14'-*H*), 1.30-1.37 (m, 1H, 15-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 172.1 (o, C-7), 165.5 (o, C-5), 153.8 (o, C-16), 136.7 (o, C-8), 134.9 (o, C-21), 134.8 (o, C-18), 132.2 (+, C-11), 129.9 (+, C-20/20'), 129.4 (+, C-9/9'), 128.4 (+, C-10/10'), 120.2 (+, C-19/19'), 107.4 (o, C-4), 65.8 (+, C-12), 32.6 (-, C-13/13'), 25.2 (-, C-14/14'), 24.9 (-, C-15), 21.1 (+, C-22) ppm.

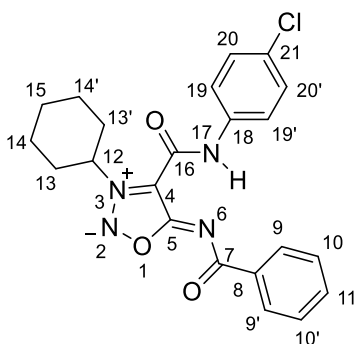
Experimenteller Teil

IR (ATR): $\nu = 3054, 2934, 2854, 1674, 1635, 1605, 1573, 1446, 1368, 1306, 1250, 1182, 1016, 900, 805, 711, 597 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 405.1927 Da $[M+H]^+$.

Gef.: 405.1926 Da $[M+H]^+$.

***N*6-Benzoyl-4-(*N*-(*p*-chlorphenyl)carbamoyl)-*N*3-cyclohexylsydnonimin (117):**



Es werden 0.200 g (0.74 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-cyclohexylsydnonimin (**36**), 0.89 mL (0.89 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.249 g (1.62 mmol) *p*-Chlorphenylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:PE 10:1).

Ausbeute: 0.261 g \triangleq 83 %.

Schmelzpunkt (DSC): 182 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.33$ (s, 1H, 17-*H*), 8.20-8.23 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.60-7.64 (m, 2H, 19/19'-*H*), 7.54-7.58 (m, 1H, 11-*H*), 7.46-7.50 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.33-7.36 (m, 2H, 20/20'-*H*), 5.89 (tt, $J_{H,H} = 11.5 \text{ Hz}$, $J_{H,H} = 3.6 \text{ Hz}$, 1H, 12-*H*), 2.37-2.39 (m, 2H, 13/13'-*H*), 1.92-2.00 (m, 4H, 13/13'-*H* + 14/14'-*H*), 1.81-1.84 (m, 1H, 15-*H*), 1.51-1.63 (m, 2H, 14/14'-*H*), 1.28-1.40 (m, 1H, 15-*H*) ppm.

Experimenteller Teil

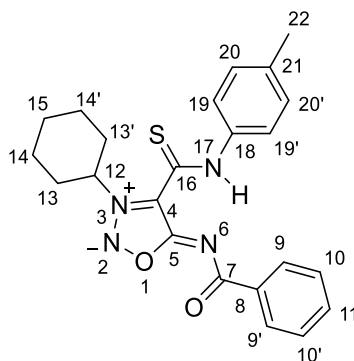
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 172.0 (o, C-7), 165.4 (o, C-5), 153.9 (o, C-16), 136.6 (o, C-8), 136.0 (o, C-18), 132.4 (+, C-11), 130.2 (o, C-21), 129.5 (+, C-20/20'), 129.4 (+, C-9/9'), 128.5 (+, C-10/10'), 121.4 (+, C-19/19'), 107.1 (o, C-4), 66.0 (+, C-12), 32.6 (-, C-13/13'), 25.2 (-, C-14/14'), 24.9 (-, C-15) ppm.

IR (ATR): ν = 3234, 3112, 3057, 2933, 2849, 1677, 1640, 1602, 1577, 1548, 1489, 1448, 1395, 1366, 1334, 1307, 1266, 1183, 1169, 1086, 1037, 1021, 898, 870, 825, 762, 708, 689, 584, 507, 454, 439 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 447.1200 Da $[\text{M}+\text{Na}^+]$.

Gef.: 447.1200 Da $[\text{M}+\text{Na}^+]$.

***N*6-Benzoyl-*N*3-cyclohexyl-4-(*N*-(*p*-methylphenyl)carbamothioyl)-sydnonimin (**118**):**



Es werden 0.271 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-cyclohexylsydnonimin (**36**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.328 g (2.20 mmol) *p*-Tolylisothiocyanat und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:PE 10:1).

Ausbeute: 0.352 g \triangleq 84 %.

Schmelzpunkt (DSC): 171 °C (Zers.).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 13.47 (s, 1H, 17-*H*), 8.15-8.18 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.64-7.66 (m, 2H, 19/19'-*H*), 7.49-7.54 (m, 1H, 11-*H*), 7.40-7.46 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.24-7.26 (m, 2H, 20/20'-*H*), 6.97 (tt, $J_{\text{H,H}} = 11.4$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 1H, 12-*H*), 2.44-2.47 (m, 2H, 13/13'-*H*), 2.39

Experimenteller Teil

(s. 3H, 22-*H*), 1.90-2.00 (m, 4H, 13/13'-*H* + 14/14'-*H*), 1.79-1.83 (m, 1H, 15-*H*), 1.50-1.62 (m, 2H, 14/14'-*H*), 1.28-1.38 (m, 1H, 15-*H*) ppm.

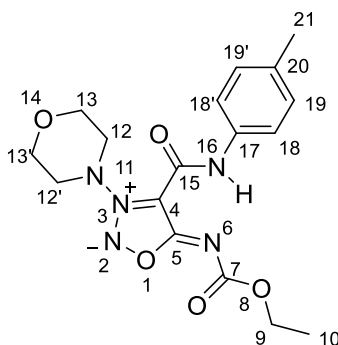
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 176.1 (o, C-16), 172.0 (o, C-7), 163.4 (o, C-5), 137.3 (o, C-21), 136.3 (o, C-8), 135.6 (o, C-18), 132.3 (+, C-11), 129.7 (+, C-20/20'), 129.4 (+, C-9/9'), 128.4 (+, C-10/10'), 124.2 (+, C-19/19'), 111.6 (o, C-4), 65.9 (+, C-12), 32.9 (-, C-13/13'), 25.2 (-, C-14/14'), 24.9 (-, C-15), 21.3 (+, C-22) ppm.

IR (ATR): ν = 2936, 2855, 1640, 1600, 1564, 1506, 1448, 1392, 1307, 1253, 1231, 1045, 1020, 817, 756, 737, 708, 571, 505, 449 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 421.1698 Da [M+H⁺].

Gef.: 421.1700 Da [M+H⁺].

***N*6-Ethoxycarbonyl-4-(*N*-(*p*-methylphenyl)carbamoyl)-*N*3-morpholinylsydnonimin (119):**



Es werden 0.242 g (1.00 mmol) *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.28 mL (2.20 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 1:1).

Ausbeute: 0.168 g \pm 45 %.

Schmelzpunkt (DSC): 184 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 10.75 (s, 1H, 16-*H*), 7.49-7.50 (m, 2H, 18/18'-*H*), 7.14-7.16

Experimenteller Teil

(m, 2H, 19/19'-H) 4.25 (q, $J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2H, 9-H), 4.01-4.02 (m, 4H, 13/13'-H), 3.65 (br. s, 4H, 12/12'-H), 2.32 (s, 3H, 21-H), 1.35 (t, $J_{H,H} = 7.1$ Hz, 3H, 10-H) ppm.

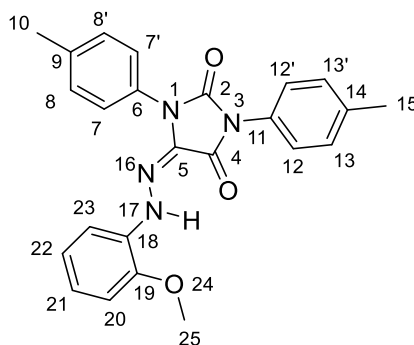
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.6$ (o, C-5), 157.8 (o, C-7), 152.1 (o, C-15), 134.7 (o, C-20), 134.5 (o, C-17), 129.5 (+, C-19/19'), 120.6 (+, C-18/18'), 103.3 (o, C-4), 65.8 (-, C-13/13'), 61.8 (-, C-9), 56.0 (-, C-12/12'), 20.9 (+, C-21), 14.4 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): $\nu = 2984, 2862, 1672, 1608, 1553, 1469, 1284, 1233, 1194, 1106, 1070, 884, 817, 784, 751, 560, 510\text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 398.1440 Da $[\text{M}+\text{Na}^+]$.

Gef.: 398.1440 Da $[\text{M}+\text{Na}^+]$.

1,3-Di-(*p*-methylphenyl)-5-(2-(*o*-methoxyphenyl)-hydrazonyl)-imidazolidin-2,4-dion (120):



Es werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.15 mL (2.20 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM).

Ausbeute: 0.196 g \triangleq 47 %.

Schmelzpunkt (DSC): 230 °C.

Experimenteller Teil

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.35 (s, 1H, 17-*H*), 7.48-7.51 (m, 2H, 7/7'-*H*), 7.40-7.42 (m, 2H, 12/12'-*H*), 7.27-7.33 (m, 5H, 8/8'-*H* + 13/13'-*H* + 23-*H*), 6.86-6.90 (m, 2H, 21-*H* + 22-*H*), 6.83-6.85 (m, 1H, 20-*H*), 3.88 (s, 3H, 25-*H*), 2.43 (s, 3H, 10-*H*), 2.40 (s, 3H, 15-*H*) ppm.

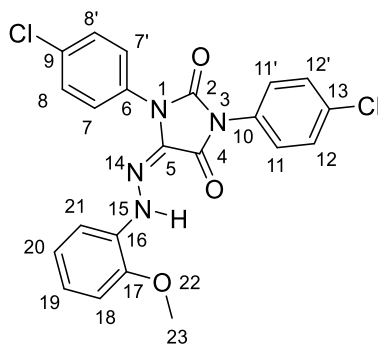
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.4 (o, C-4), 150.7 (o, C-2), 146.3 (o, C-19), 138.8 (o, C-14), 137.7 (o, C-9), 132.8 (o, C-18), 130.0 (+, C-13/13'), 129.8 (o, C-6), 129.8 (+, C-8/8'), 128.1 (o, C-11), 126.4 (o, C-5), 126.3 (+, C-7/7'), 126.0 (+, C-12/12'), 121.5 (+, C-21), 121.5 (+, C-22), 112.1 (+, C-23), 110.5 (+, C-20), 55.8 (+, C-25), 21.4 (+, C-10 + C15) ppm.

IR (ATR): ν = 3292, 2992, 2853, 1743, 1703, 1600, 1512, 1464, 1437, 1394, 1268, 1224, 1173, 1133, 1021, 938, 835, 804, 746, 606, 577, 507, 430 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 437.1590 Da [M+Na⁺].

Gef.: 437.1588 Da [M+Na⁺].

1,3-Di-(*p*-chlorphenyl)-5-(2-(*o*-methoxyphenyl)-hydrazonyl)-imidazolidin-2,4-dion (**121**):



Es werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.338 g (2.20 mmol) *p*-Chlorphenylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:PE 10:1).

Ausbeute: 0.195 g \triangleq 43 %.

Schmelzpunkt (DSC): 259 °C.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 11.34 (s, 1H, 15-*H*), 7.57-7.59 (m, 2H, 12/12'-*H*), 7.51-7.53 (m, 2H, 8/8'-*H*), 7.49-7.51 (m, 2H, 11/11'-*H*), 7.48-7.50 (m, 2H, 7/7'-*H*) 7.27-7.29 (m, 1H, 21-*H*), 6.91-6.93 (m, 2H, 19-*H* + 20-*H*), 6.86-6.87 (m, 1H, 18-*H*), 3.90 (s, 3H, 23-*H*) ppm.

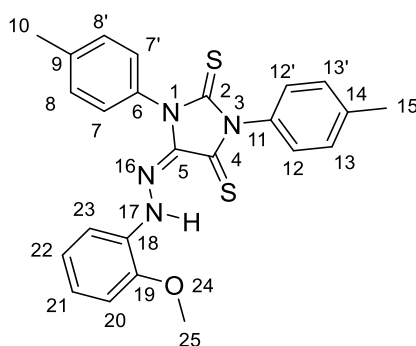
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 155.7 (o, C-4), 150.0 (o, C-2), 146.4 (o, C-17), 134.5 (o, C-6), 133.5 (o, C-10), 132.3 (o, C-16), 130.8 (o, C-13), 129.6 (+, C-11/11'), 129.4 (+, C-7/7'), 129.2 (o, C-9), 127.5 (+, C-12/12'), 127.2 (+, C8/8'), 125.4 (o, C-5), 122.2 (+, C-19), 121.6 (+, C-20), 112.2 (+, C-21), 110.6 (+, C-18), 55.9 (+, C-23) ppm.

IR (ATR): ν = 3275, 3099, 3060, 2942, 2838, 1749, 1704, 1594, 1523, 1493, 1401, 1248, 1215, 1175, 1138, 1091, 1017, 944, 821, 794, 759, 735, 671, 595, 508, 482 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 477.0497 Da [$\text{M}+\text{Na}^+$].

Gef.: 477.0492 Da [$\text{M}+\text{Na}^+$].

1,3-Di-(*p*-methylphenyl)-5-(2-(*o*-methoxyphenyl)-hydrazonyl)-imidazolidin-2,4-dithion (122):



Es werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.328 g (2.20 mmol) *p*-Tolylisothiocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM).

Ausbeute: 0.161 g \triangleq 36 %.

Schmelzpunkt (DSC): 274 °C (Zers.).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 14.36 (s, 1H, 17-*H*), 7.42-7.43 (m, 2H, 7/7'-*H*), 7.39-7.41 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.38-7.40 (m, 2H, 8/8'-*H*), 7.29-7.31 (m, 3H, 12/12'-*H* + 23-*H*), 7.03-7.05 (m, 1H, 21-*H*), 6.88-6.91 (m, 2H, 20-*H* + 22-*H*), 3.94 (s, 3H, 25-*H*), 2.48 (s, 3H, 10-*H*), 2.46 (s, 3H, 15-*H*) ppm.

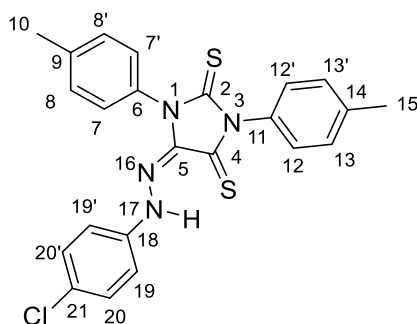
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 173.6 (o, C-4), 170.1 (o, C-2), 147.7 (o, C-19), 140.0 (o, C-14), 139.2 (o, C-9), 134.7 (o, C-5), 132.3 (o, C-11), 131.8 (o, C-6), 131.5 (o, C-18), 130.0 (+, C-13/13'), 129.8 (+, C-8/8'), 126.3 (+, C-12/12'), 126.0 (+, C-7/7'), 121.5 (+, C-21), 121.5 (+, C-22), 112.1 (+, C-23), 110.5 (+, C-20), 56.1 (+, C-25), 21.6 (+, C-10) 21.6 (+, C-15) ppm.

IR (ATR): ν = 3041, 2943, 2842, 1596, 1549, 1511, 1477, 1417, 1391, 1318, 1298, 1255, 1208, 1180, 1151, 1111, 1090, 1040, 1022, 986, 869, 802, 782, 742, 725, 646, 630, 576, 551, 520 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 447.1313 Da [$\text{M}+\text{H}^+$].

Gef.: 447.1310 Da [$\text{M}+\text{H}^+$].

1,3-Di-(*p*-methylphenyl)-5-(2-(*p*-chlorphenyl)-hydrazonyl)-imidazolidin-2,4-dithion (123):



Es werden 0.300 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (**38**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.328 g (2.20 mmol) *p*-Tolylisothiocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM).

Ausbeute: 0.181 g \triangleq 40 %.

Schmelzpunkt (DSC): 273 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 14.41 (s, 1H, 17-*H*), 7.39-7.41 (m, 6H, 8/8'-*H* + 12/12'-*H* + 13/13'-*H*), 7.27-7.28 (m, 2H, 7/7'-*H*), 7.22-7.25 (m, 2H, 20/20'-*H*), 7.04-7.06 (m, 2H, 19/19'-*H*), 2.48 (s, 3H, 15-*H*), 2.46 (s, 3H, 10-*H*) ppm.

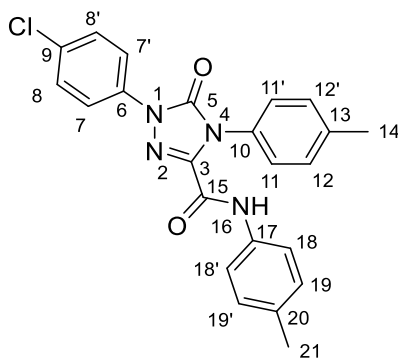
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 174.0 (o, C-4), 171.2 (o, C-2), 140.6 (o, C-18), 140.3 (o, C-9), 139.5 (o, C-14), 133.8 (o, C-5), 132.0 (o, C-6), 131.5 (o, C-11), 130.4 (+, C-8/8'), 130.1 (+, C-13/13'), 129.8 (+, C-20/20'), 129.4 (o, C-21), 128.6 (+, C7/7'), 128.4 (+, C-12), 116.4 (+, C-19), 21.6 (+, C-10) 21.6 (+, C-15) ppm.

IR (ATR): ν = 3038, 2961, 2919, 2856, 1564, 1511, 1479, 1422, 1389, 1320, 1258, 1218, 1145, 1082, 982, 884, 801, 761, 724, 632, 607, 574, 518, 508, 416 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 473.0637 Da [M+Na⁺].

Gef.: 473.0641 Da [M+Na⁺].

1-(*p*-Chlorphenyl)-3-(*N*-(*p*-methylphenyl)carbamoyl)-4-(*p*-methylphenyl)-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-on (124):



Es werden 0.300 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (**38**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.30 mL (2.40 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 4:1).

Experimenteller Teil

Es werden 0.197 g (1.00 mmol) *N*3-(*p*-Chlorphenyl)-sydnon (**131**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.30 mL (2.40 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 4:1).

Weiterhin kann das Produkt hergestellt werden, indem in einem Schlenkkolben 0.035 g (0.080 mmol) 1,3-Di-(*p*-methylphenyl)-5-(2-(*p*-chlorphenyl)-hydrazonyl)-imidazolidin-2,4-dion^{jj} (**126**) in 5 mL THF (*abs.*) gelöst werden. Der Ansatz wird dann mit 0.10 mL (0.100 mmol) LHMDs (1M in THF) versetzt. Anschließend werden 0.01 mL (0.090 mmol) *p*-Tolylisocyanat langsam hinzugegeben. Nach 2 h bei RT wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 4:1). Die **Ausbeute** beträgt 69 %.

Ausbeute: 0.109 g \pm 26 % nach **Methode 10.1** und 0.194 g \pm 46 % nach **Methode 10.2**.

Schmelzpunkt (DSC): 236 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.56 (s, 1H, 16-*H*), 7.99-8.02 (m, 2H, 7/7'-*H*), 7.45-7.47 (m, 2H, 18/18'-*H*), 7.42-7.45 (m, 2H, 8/8'-*H*), 7.29-7.31 (m, 2H, 12/12'-*H*), 7.25-7.27 (m, 2H, 11/11'-*H*), 7.11-7.13 (m, 2H, 19/19'-*H*), 2.41 (s, 3H, 14-*H*), 2.31 (s, 3H, 21-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 152.8 (o, C-15), 151.6 (o, C-5), 139.5 (o, C-13), 138.6 (o, C-3), 135.7 (o, C-6), 135.0 (o, C-20), 133.9 (o, C-17), 131.8 (o, C-9), 130.1 (o, C-10), 129.9 (+, C-12/12'), 129.6 (+, C-19/19'), 129.2 (+, C-8/8'), 126.9 (+, C-11/11'), 120.3 (+, C-7/7'), 119.9 (+, C-18/18'), 21.3 (+, C-14) 20.9 (+, C-21) ppm.

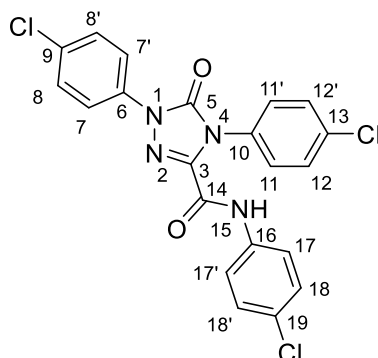
IR (ATR): ν = 3387, 3039, 2922, 2859, 1717, 1699, 1595, 1533, 1516, 1490, 1443, 1403, 1370, 1298, 1238, 1176, 1090, 1010, 887, 837, 806, 728, 718, 594, 579, 511 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 441.1094 Da [M+Na⁺].

Gef.: 441.1096 Da [M+Na⁺].

^{jj} Siehe Seite 202.

1-(*p*-Chlorphenyl)-3-(*N*-(*p*-chlorphenyl)carbamoyl)-4-(*p*-chlorphenyl)-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-on (125):



Es werden 0.300 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (**38**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.369 g (2.40 mmol) *p*-Chlorphenylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 3:1).

Ausbeute: 0.121 g \triangleq 26 %.

Schmelzpunkt (DSC): 270 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.60 (s, 1H, 15-*H*), 7.98-8.00 (m, 2H, 7/7'-*H*), 7.53-7.55 (m, 2H, 17/17'-*H*), 7.48-7.51 (m, 2H, 12/12'-*H*), 7.45-7.48 (m, 2H, 8/8'-*H*), 7.33-7.35 (m, 2H, 11/11'-*H*), 7.30-7.33 (m, 2H, 18/18'-*H*) ppm.

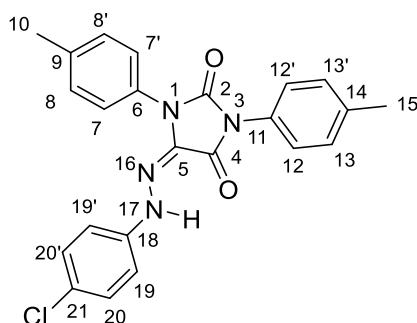
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 153.0 (o, C-14), 151.4 (o, C-5), 138.0 (o, C-3), 135.7 (o, C-13), 135.5 (o, C-6), 134.9 (o, C-16), 132.4 (o, C-9), 131.2 (o, C-10), 130.7 (o, C-19), 129.7 (+, C-12/12'), 129.5 (+, C-8/8'), 129.4 (+, C-18/18'), 128.7 (+, C11/11'), 121.4 (+, C-17/17'), 120.6 (+, C-7/7') ppm.

IR (ATR): ν = 3387, 3100, 1731, 1703, 1593, 1532, 1489, 1398, 1372, 1302, 1240, 1180, 1089, 1002, 889, 842, 824, 789, 727, 601, 567, 500, 442 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 457.0026 Da [M-H⁺].

Gef.: 457.0026 Da [M-H⁺].

1,3-Di-(*p*-methylphenyl)-5-(2-(*p*-chlorphenyl)-hydrazonyl)-imidazolidin-2,4-dion (**126**):



Es werden 0.300 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (**38**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.28 mL (2.20 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) analog zu **Methode 10.1** umgesetzt. Die Reaktion wird bei -30 °C durchgeführt und nach 8 h mit 1 mL Wasser gequencht. Dann wird auf RT erwärmt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt (PE:EE 3:1).

Es werden 0.197 g (1.00 mmol) *N*3-(*p*-Chlorphenyl)-sydnon (**131**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.30 mL (2.40 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.2** umgesetzt. Die Reaktion wird bei -50 °C durchgeführt und nach 5 h mit 1 mL Wasser gequencht. Dann wird auf RT erwärmt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt (PE:EE 3:1).

Ausbeute: 0.127 g \triangleq 30 % nach **Methode 10.1** und 0.284 g \triangleq 68 % nach **Methode 10.2**.

Schmelzpunkt (DSC): 221 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.07 (s, 1H, 17-*H*), 7.45-7.47 (m, 2H, 7/7'-*H*), 7.37-7.40 (m, 2H, 12/12'-*H*), 7.31-7.33 (m, 2H, 8/8'-*H*), 7.30-7.32 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.18-7.21 (m, 2H, 20/20'-*H*), 6.94-6.98 (m, 2H, 19/19'-*H*), 2.43 (s, 3H, 10-*H*), 2.41 (s, 3H, 15-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.7 (o, C-4), 150.7 (o, C-2), 141.9 (o, C-18), 138.9 (o, C-14), 138.0 (o, C-9), 130.0 (+, C-8/8'), 129.9 (+, C-13/13'), 129.5 (o, C-6), 129.4 (+, C-20/20'), 127.9 (o, C-11), 126.7 (o, C-21), 126.3 (o, C-5), 126.2 (+, C-7/7'), 125.9 (+, C-12/12'), 114.3 (+, C-19/19'), 21.4 (+, C-10 + C-15) ppm.

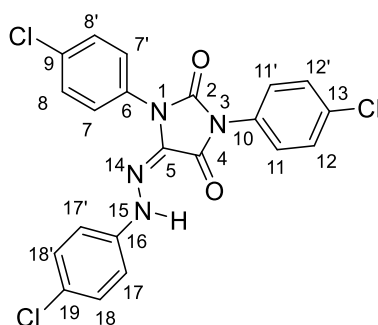
Experimenteller Teil

IR (ATR): $\nu = 3297, 3037, 2921, 1761, 1699, 1616, 1600, 1502, 1406, 1235, 1136, 1093, 943, 898, 817, 806, 762, 736, 642, 582, 509, 420 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 441.1094 Da $[M+Na^+]$.

Gef.: 441.1092 Da $[M+Na^+]$.

1,3-Di-(*p*-chlorphenyl)-5-(2-(*p*-chlorphenyl)-hydrazonyl)-imidazolidin-2,4-dion (127):



Es werden 0.300 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (**38**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.369 g (2.40 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) analog zu **Methode 10.1** umgesetzt. Die Reaktion wird bei -30 °C durchgeführt und nach 8 h mit 1 mL Wasser gequencht. Erst dann wird auf RT erwärmt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt (DCM).

Ausbeute: 0.119 g \triangleq 26 %.

Schmelzpunkt (DSC): 261 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.06$ (s, 1H, 15-*H*), 7.54-7.57 (m, 2H, 7/7'-*H*), 7.50-7.52 (m, 2H, 8/8'-*H*), 7.50 (s, 4H, 11/11'-*H* + 12/12'-*H*), 7.22-7.25 (m, 2H, 18/18'-*H*), 6.97-6.99 (m, 2H, 17/17'-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.0$ (o, C-4), 150.0 (o, C-2), 141.5 (o, C-16), 134.8 (o, C-13), 133.8 (o, C-6), 130.5 (o, C-9), 129.7 (+, C-11/11'), 129.6 (+, C-18/18'), 129.5 (+, C-7/7'), 129.0 (o, C-10), 127.5 (+, C8/8'), 127.3 (o, C-19), 127.2 (+, C-12/12'), 125.3 (o, C-5), 114.5 (+, C-17/17') ppm.

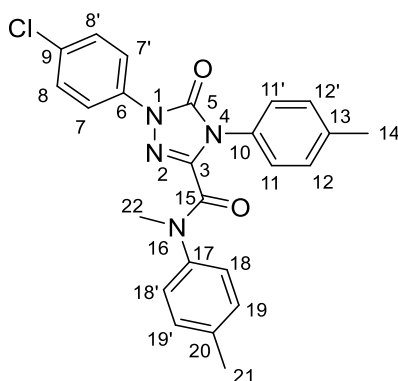
Experimenteller Teil

IR (ATR): $\nu = 3266, 3098, 1754, 1699, 1599, 1491, 1396, 1235, 1133, 1092, 1014, 941, 898, 816, 792, 759, 549, 506, 481 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS: Ber.: 457.0026 Da $[\text{M-H}^+]$.

Gef.: 457.0023 Da $[\text{M-H}^+]$.

1-(*p*-Chlorphenyl)-3-(*N*-methyl-*N*-(*p*-methylphenyl)carbamoyl)-4-(*p*-methylphenyl)-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-on (128**):**



Unter Schlenkbedingungen werden 0.058 g (0.140 mmol) 1-(*p*-Chlorphenyl)-3-(*N*-(*p*-methylphenyl)carbamoyl)-4-(*p*-methylphenyl)-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-on (**124**) in 5 mL THF (*abs.*) gelöst und mit 0.15 mL (0.150 mmol) LHMDs (1M in THF) versetzt. Nach 10 Minuten werden 0.02 mL (0.280 mmol) MeI hinzugegeben. Nach 1 h bei RT wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt (PE:EE 4:1).

Ausbeute: 0.055 g \triangleq 92 %.

Schmelzpunkt (DSC): 175 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.78\text{--}7.80$ (m, 2H, 7/7'-H), 7.33-7.35 (m, 2H, 8/8'-H), 7.24-7.26 (m, 2H, 12/12'-H), 7.07-7.08 (m, 2H, 11/11'-H), 7.03-7.05 (m, 2H, 19/19'-H), 6.73-6.74 (m, 2H, 18/18'-H), 3.01 (s, 3H, 22-H), 2.42 (s, 3H, 14-H), 2.32 (s, 3H, 21-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.6$ (o, C-15), 150.0 (o, C-5), 140.9 (o, C-3), 139.0 (o, C-13), 138.7 (o, C-17), 138.2 (o, C-20), 136.0 (o, C-6), 131.1 (o, C-9), 129.9 (+, C-12/12' +

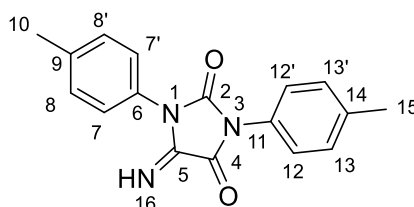
C-19/19'), 129.6 (o, C-10), 128.9 (+, C-8/8'), 126.2 (+, C-18/18'), 125.4 (+, C-11/11'), 120.0 (+, C-7/7'), 37.4 (+, C-22), 21.2 (+, C-14), 21.0 (+, C-21) ppm.

IR (ATR): ν = 3107, 2920, 2857, 1721, 1640, 1542, 1516, 1491, 1376, 1255, 1163, 1086, 1010, 986, 885, 833, 805, 782, 735, 719, 661, 618, 564, 535, 514, 462 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 455.1251 Da $[\text{M}+\text{Na}^+]$.

Gef.: 455.1250 Da $[\text{M}+\text{Na}^+]$.

5-Imino-1,3-di-(*p*-methylphenyl)-imidazolidin-2,4-dion (**129**):



In einem Rundkolben werden 0.090 g (0.220 mmol) 1,3-Di-(*p*-Methylphenyl)-5-(2-(*o*-methoxyphenyl)-hydrazonyl)-imidazolidin-2,4-dion (**120**) in 20 mL DCM (*abs.*) gelöst und mit 0.290 g (2.17 mmol) AlCl_3 versetzt und für 48 h bei RT gerührt. Dann wird eine gesättigte NaHCO_3 -Lösung hinzugeben und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt (PE:EE 4:1).

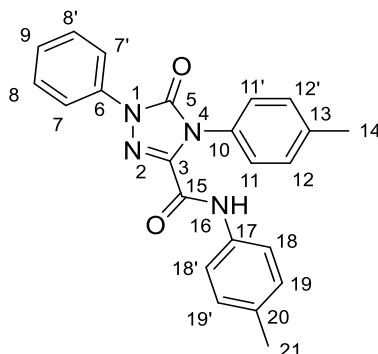
Ausbeute: 0.028 g \triangleq 44 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.20 (s, 1H, 16-*H*), 7.40-7.42 (m, 2H, Ar-*H*), 7.34-7.37 (m, 2H, Ar-*H*), 7.29-7.31 (m, 4H, Ar-*H*), 2.40 (s, 6H, 10-*H* + 15-*H*) ppm.^{kk}

MS (ESI, 30 V) m/z (%) = 316.1 (100) $[\text{M}+\text{Na}^+]$.

^{kk} Die Spektren entsprechen der Literatur.^[230]

3-(*N*-(*p*-Methylphenyl)carbamoyl)-4-(*p*-methylphenyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-on (**133**):



Es werden 0.162 g (1.00 mmol) *N*3-Phenylsydnon (**130**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.28 mL (2.20 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 10 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:PE:EE 1:3:1).

Ausbeute: 0.151 g \triangleq 39 %.

Schmelzpunkt (DSC): 213 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.60 (s, 1H, 16-*H*), 8.01-8.04 (m, 2H, 7/7'-*H*), 7.46-7.49 (m, 4H, 18/18'-*H* + 8/8'-*H*), 7.26-7.31 (m, 5H, 12/12'-*H* + 11/11'-*H* + 9-*H*), 7.11-7.13 (m, 2H, 19/19'-*H*), 2.41 (s, 3H, 14-*H*), 2.31 (s, 3H, 21-*H*) ppm.

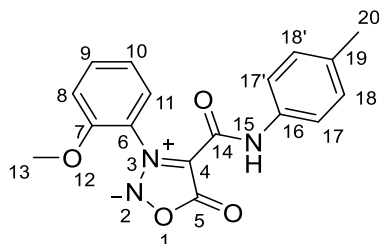
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 153.0 (o, C-15), 151.8 (o, C-5), 139.3 (o, C-13), 138.4 (o, C-3), 137.1 (o, C-6), 134.8 (o, C-20), 134.0 (o, C-17), 130.3 (o, C-10), 129.8 (+, C-12/12'), 129.6 (+, C-19/19'), 129.1 (+, C-8/8'), 126.9 (+, C-11/11'), 126.5 (+, C-9), 119.9 (+, C-18/18'), 119.3 (+, C-7/7'), 21.3 (+, C-14) 20.9 (+, C-21) ppm.

IR (ATR): ν = 3379, 3038, 2917, 1718, 1698, 1594, 1531, 1514, 1490, 1444, 1400, 1365, 1294, 1238, 1174, 1006, 887, 812, 758, 727, 691, 594, 506 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 385.1659 Da [M+H⁺].

Gef.: 385.1656 Da [M+H⁺].

***N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-4-(*N*-(*p*-methylphenyl)carbamoyl)-sydnonimin (**134**):**



Es werden 0.192 g (1.00 mmol) *N*3-(*o*-Methoxyphenyl)-sydnon (**132**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.30 mL (2.40 mmol) *p*-Tolylisocyanat und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.2** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:1).

Ausbeute: 0.248 g \triangleq 76 %.

Schmelzpunkt (DSC): 182 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.44 (s, 1H, 15-*H*), 7.69-7.71 (m, 2H, 9-*H* + 11-*H*), 7.42-7.44 (m, 2H, 17/17'-*H*), 7.35-7.36 (m, 1H, 8-*H*), 7.19-7.21 (m, 1H, 10-*H*), 7.11-7.12 (m, 1H, 18/18'-*H*), 3.82 (s, 3H, 13-*H*), 2.25 (s, 3H, 20-*H*) ppm.

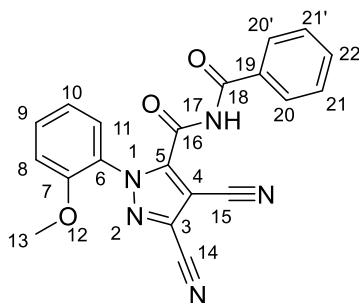
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 165.7 (o, C-5), 153.0 (o, C-7), 152.9 (o, C-14), 134.8 (o, C-16), 133.7 (+, C-9), 133.5 (o, C-19), 129.3 (+, C-18/18'), 126.7 (+, C-11), 123.5 (o, C-6), 120.6 (o, C-10), 119.9 (+, C-17/17'), 113.0 (+, C-8), 103.7 (o, C-4), 56.4 (+, C-13), 20.4 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): ν = 3297, 3269, 3054, 2950, 2847, 1732, 1678, 1605, 1547, 1499, 1477, 1288, 1262, 1186, 1148, 1111, 1058, 1024, 900, 873, 815, 750, 720, 680, 623, 545, 508 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 348.0955 Da [M+Na⁺].

Gef.: 348.0954 Da [M+Na⁺].

5-Carbonylbenzamid-3,4-dicyano-1-(*o*-methoxyphenyl)-1*H*-pyrazol (135):



Es werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.154 g (1.20 mmol) TCNE und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.3** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:1).

Ausbeute: 0.237 g \triangleq 68 %.

Schmelzpunkt (DSC): 207 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.20 (s, 1H, 17-*H*), 7.58-7.61 (m, 3H, 20/20'-*H* + 22-*H*), 7.40-7.44 (m, 4H, 21/21'-*H* + 9-*H* + 11-*H*), 7.22-7.24 (m, 1H, 8-*H*), 6.96-6.98 (m, 1H, 10-*H*), 3.74 (s, 3H, 13-*H*) ppm.

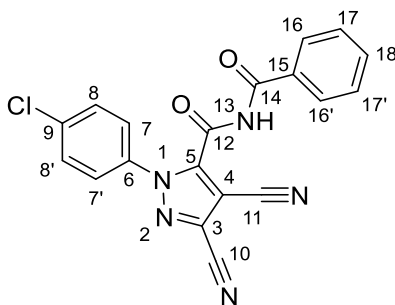
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.1 (o, C-18), 157.8 (o, C-16), 152.2 (o, C-7), 144.4 (o, C-3), 134.1 (+, C-22), 132.6 (+, C-9), 131.7 (o, C-19), 128.9 (+, C-21/21'), 128.9 (+, C-20/20'), 127.6 (o, C-5), 127.6 (+, C-11), 126.1 (o, C-6), 121.6 (+, C-10), 113.2 (+, C-8), 111.1 (o, C-15), 110.2 (o, C-14), 98.9 (o, C-4), 56.3 (+, C-13) ppm.

IR (ATR): ν = 3310, 2980, 2243, 1721, 1680, 1600, 1502, 1469, 1306, 1284, 1233, 1101, 1022, 905, 801, 750, 704, 671, 570, 492, 436 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 394.0916 Da [M+Na⁺].

Gef.: 394.0928 Da [M+Na⁺].

5-Carbonylbenzamid-1-(*p*-chlorphenyl)-3,4-dicyano-1*H*-pyrazol (136):



Es werden 0.300 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (**38**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.154 g (1.20 mmol) TCNE und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.3** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:2).

Ausbeute: 0.218 g \triangleq 58 %.

Schmelzpunkt (DSC): 241 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.53 (s, 1H, 13-*H*), 7.75-7.76 (m, 2H, 16/16'-*H*), 7.67-7.69 (m, 1H, 18-*H*), 7.61-7.64 (m, 4H, 7/7'-*H* + 8/8'-*H*), 7.50-7.53 (m, 2H, 17/17'-*H*) ppm.

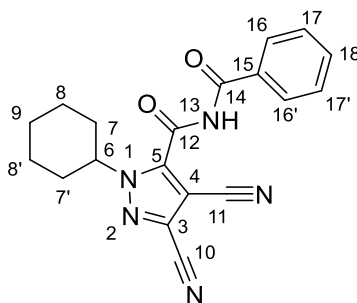
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.1 (o, C-14), 157.8 (o, C-12), 142.9 (o, C-3), 135.5 (o, C-6), 135.4 (o, C-9), 134.0 (+, C-18), 130.8 (o, C-15), 129.9 (+, C-8/8'), 128.6 (+, C-17/17'), 128.6 (+, C-16/16'), 127.3 (o, C-5), 126.4 (+, C-7/7'), 110.4 (o, C-11), 109.4 (o, C-10), 98.3 (o, C-4) ppm.

IR (ATR): ν = 3211, 3125, 2966, 2241, 1723, 1687, 1531, 1493, 1257, 1228, 1165, 1128, 1094, 1060, 1021, 951, 836, 761, 712, 644, 619, 562, 527, 487 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 398.0421 Da [M+Na⁺].

Gef.: 398.0417 Da [M+Na⁺].

5-Carbonylbenzamid-1-cyclohexyl-3,4-dicyano-1*H*-pyrazol (137):



Es werden 0.271 g (1.00 mmol) *N*6-benzoyl-*N*3-cyclohexylsydnonimin (**36**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.154 g (1.20 mmol) TCNE und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.3** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (EE:PE 1:1).

Ausbeute: 0.196 g \triangleq 56 %.

Schmelzpunkt (DSC): 179 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.44 (s, 1H, 13-*H*), 7.98-7.99 (m, 2H, 16/16'-*H*), 7.70-7.22 (m, 1H, 18-*H*), 7.57-7.60 (m, 2H, 17/17'-*H*), 4.62-4.66 (m, 1H, 6-*H*), 2.00-2.02 (m, 2H, Cy-*H*), 1.77-1.83 (m, 4H, Cy-*H*), 1.63-1.65 (m, 1H, Cy-*H*), 1.33-1.40 (m, 2H, Cy-*H*), 1.16-1.24 (m, 1H, Cy-*H*) ppm.

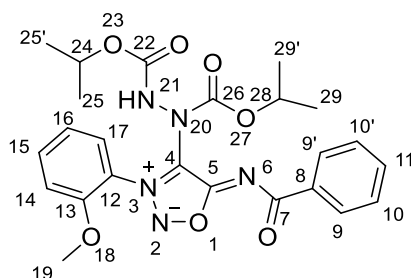
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.0 (o, C-14), 157.9 (o, C-12), 142.0 (o, C-3), 133.8 (+, C-18), 131.6 (o, C-15), 128.8 (+, C-17/17'), 128.8 (+, C-16/16'), 125.3 (o, C-5), 110.9 (o, C-11), 109.9 (o, C-10), 96.8 (o, C-4), 61.8 (+, C-6), 32.3 (-, C-8/8'), 24.5 (-, C-7/7'), 24.4 (-, C-9) ppm.

IR (ATR): ν = 3390, 2929, 2864, 2239, 1741, 1692, 1522, 1497, 1472, 1423, 1232, 1208, 1138, 1072, 798, 770, 731, 706, 684, 654, 594, 522, 427 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 370.1280 Da [M+Na⁺].

Gef.: 370.1275 Da [M+Na⁺].

***N*6-Benzoyl-4-(1,2-bis(isopropoxycarbonyl)-hydrazinyl)-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (138):**



Es werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**), 1.50 mL (1.50 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.24 mL (1.20 mmol) DIAD und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.4** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:MeOH 40:1).

Ausbeute: 0.271 g \triangleq 55 %.

Schmelzpunkt (DSC): 233 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, 80°C, DMSO-*d*₆): δ = 8.87 (s, 1H, 21-*H*), 8.17-8.15 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.72-7.75 (m, 1H, 15-*H*), 7.61-7.63 (m, 1H, 17-*H*), 7.51-7.54 (m, 1H, 11-*H*), 7.43-7.45 (m, 2H, 10/10'-*H*), 7.39-7.40 (m, 1H, 14-*H*), 7.19-7.22 (m, 1H, 16-*H*), 4.78 (sept, 1H, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 28-*H*), 4.67 (sept, 1H, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 24-*H*), 3.86 (s, 3H, 19-*H*), 1.12 (d, 6H, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 29/29'-*H*), 1.11 (d, 6H, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 25/25'-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, 80°C, DMSO-*d*₆): δ = 171.1 (o, C-7), 162.9 (o, C-5), 153.9 (o, C-22), 153.4 (o, C-13), 152.6 (o, C-26), 136.6 (o, C-8), 134.0 (+, C-15), 131.0 (+, C-11), 128.8 (+, C-9/C-9'), 127.4 (+, C-10/C-10'), 126.9 (+, C-17), 120.2 (+, C-16), 119.6 (o, C-12), 117.0 (o, C-4), 113.3 (+, C-14), 71.5 (+, C-28), 68.5 (+, C-24), 56.0 (+, C-19), 21.1 (+, C-25/25' o. C-29/29'), 20.8 (+, C-29/29' o. C-25/25') ppm.

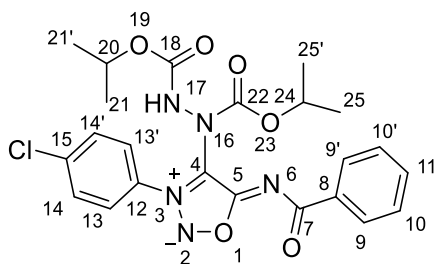
IR (ATR): ν = 3337, 2982, 2936, 1745, 1627, 1581, 1558, 1468, 1374, 1314, 1285, 1218, 1101, 1001, 928, 846, 754, 711, 677 cm⁻¹.

Experimenteller Teil

HRMS: Ber.: 520.1808 Da [M+Na⁺].

Gef.: 520.1834 Da [M+Na⁺].

***N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-4-(1,2-bis(isopropoxycarbonyl)-hydrazinyl)-sydnonimin (139):**



Es werden 0.300 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-chlorphenyl)-sydnonimin (**38**), 1.50 mL (1.50 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.24 mL (1.20 mmol) DIAD und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.4** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:PE:EE 1:5:1).

Ausbeute: 0.284 g \triangleq 56 %.

Schmelzpunkt (DSC): 155 °C, 213 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, 80°C, DMSO-*d*₆): δ = 9.10 (s, 1H, 17-*H*), 8.18-8.20 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.90-7.92 (m, 2H, 13/13'-*H*), 7.79-7.82 (m, 2H, 14/14'-*H*), 7.51-7.54 (m, 1H, 11-*H*), 7.43-7.46 (m, 2H, 10/10'-*H*), 4.82 (sept, 1H, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 24-*H*), 4.77 (sept, 1H, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 20-*H*), 1.12-1.13 (m, 12H, 25/25'-*H* + 21/21'-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, 80°C, DMSO-*d*₆): δ = 171.2 (o, C-7), 162.3 (o, C-5), 154.1 (o, C-18), 152.6 (o, C-22), 137.5 (o, C-15), 136.5 (o, C-8), 131.1 (+, C-11), 130.3 (o, C-12), 129.6 (+, C-14/14'), 128.9 (+, C-9/C-9'), 127.4 (+, C-10/C-10'), 126.6 (+, C-13/13'), 115.7 (o, C-4), 71.9 (+, C-24), 68.7 (+, C-20), 21.1 (+, C-21/21' o. C-25/25'), 20.7 (+, C-25/25' o. C-21/21') ppm.

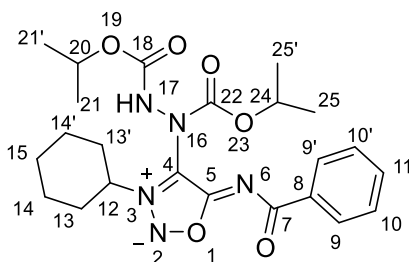
IR (ATR): ν = 3317, 2983, 1717, 1617, 1579, 1557, 1453, 1374, 1314, 1296, 1181, 1102, 1039, 1004, 935, 837, 753, 715, 664, 596, 531, 493, 422 cm⁻¹.

Experimenteller Teil

HRMS: Ber.: 520.1313 Da [M+Na⁺].

Gef.: 520.1310 Da [M+Na⁺].

***N*6-Benzoyl-*N*3-cyclohexyl-4-(1,2-bis(isopropoxycarbonyl)-hydrazinyl)-sydnonimin (140):**



Es werden 0.271 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-cyclohexylsydnonimin (**36**), 1.50 mL (1.50 mmol) LHMDs (1M in THF), 0.24 mL (1.20 mmol) DIAD und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.4** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (DCM:PE:EE 1:10:2).

Ausbeute: 0.294 g \triangleq 62 %.

Schmelzpunkt (DSC): 126 °C, 221 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, 80°C, DMSO-*d*₆): δ = 9.12 (s, 1H, 17-*H*), 8.13-8.15 (m, 2H, 9/9'-*H*), 7.49-7.52 (m, 1H, 11-*H*), 7.41-7.43 (m, 2H, 10/10'-*H*), 5.17-5.22 (m, 1H, 12-*H*), 4.93 (sept, 1H, $J_{H,H}$ = 6.2 Hz, 24-*H*), 4.88 (sept, 1H, $J_{H,H}$ = 6.2 Hz, 20-*H*), 2.19-2.23 (m, 2H, Cy-*H*), 1.89-1.94 (m, 4H, Cy-*H*), 1.70-1.73 (m, 1H, Cy-*H*), 1.43-1.50 (m, 2H, Cy-*H*), 1.11-1.37 (m, 13H, 25/25'-*H* + 21/21'-*H* + Cy-*H*) ppm.

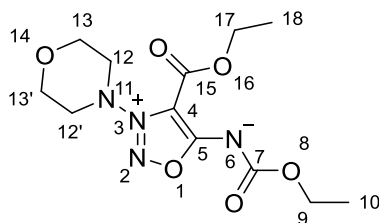
¹³C-NMR (150 MHz, 80°C, DMSO-*d*₆): δ = 171.2 (o, C-7), 163.7 (o, C-5), 155.0 (o, C-18), 152.9 (o, C-22), 136.7 (o, C-8), 130.9 (+, C-11), 128.8 (+, C-9/9'), 127.3 (+, C-10/10'), 113.9 (o, C-4), 71.8 (+, C-24), 69.2 (+, C-20), 61.7 (+, C-12), 31.2 (-, Cy), 23.9 (-, Cy), 23.7 (-, Cy), 21.2 (+, C-21/21' o. C-25/25') o. C-21/21') ppm.

IR (ATR): ν = 3260, 2939, 1759, 1729, 1617, 1585, 1566, 1478, 1451, 1362, 1235, 1177, 1146, 1097, 1039, 927, 843, 806, 783, 730, 711, 667 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 496.2172 Da [M+Na⁺].

Gef.: 496.2162 Da [M+Na⁺].

4-Ethoxycarbonyl-*N*6-ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**141**):



Es werden 0.242 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**), 1.20 mL (1.20 mmol) LHMDS (1M in THF), 0.24 mL (1.20 mmol) DIAD und 12 mL THF (*abs.*) nach **Methode 10.4** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (PE:EE 1:4).

Ausbeute: 0.096 g \triangleq 61 %.

Schmelzpunkt (DSC): 178 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 4.27 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 17-*H*), 4.03 (q, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 9-*H*), 3.82-3.84 (m, 4H, 13/13'-*H*), 3.49-3.51 (m, 4H, 12/12'-*H*), 1.26 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 18-*H*), 1.18 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, 10-*H*) ppm.

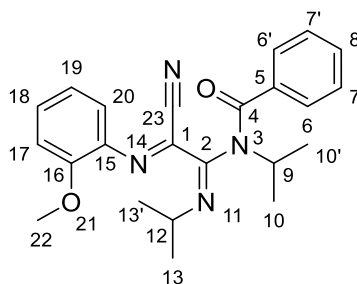
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 164.6 (o, C-5), 158.2 (o, C-7), 155.4 (o, C-15), 102.0 (o, C-4), 65.3 (-, C-13/13'), 61.4 (-, C-17), 60.6 (-, C-9), 55.6 (-, C-12/12'), 14.3 (+, C-10), 14.0 (+, C-18) ppm.

IR (ATR): ν = 2979, 2934, 2871, 1713, 1676, 1616, 1469, 1452, 1365, 1234, 1187, 1091, 1050, 1009, 883, 795, 755, 559, 478 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 337.1115 Da [M+Na⁺].

Gef.: 337.1124 Da [M+Na⁺].

(1*E*,2*Z*)-2-(*N*-Isopropylbenzamid)-2-(isopropylimin)-*N*-(2-methoxyphenyl)-acetimidoylcyanid (142):



Unter Schlenkbedingungen werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**) in 12 mL THF (*abs.*) gelöst und dann mit 1.50 mL (1.50 mmol) LHMDs (1M in THF) versetzt. Nach 10 Minuten werden 0.19 mL (1.20 mmol) Diisopropylcarbodiimid hinzugegeben und für 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt (DCM).

Ausbeute: 0.079 g \triangleq 20 %.

Schmelzpunkt (DSC): 85 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.54-7.55 (m, 2H, 6/6'-*H*), 7.40-7.43 (m, 1H, 8-*H*), 7.28-7.32 (m, 3H, 7/7'-*H* + 18-*H*), 7.02-7.04 (m, 2H, 17-*H* + 19-*H*), 6.94-6.95 (m, 1H, 20-*H*), 4.11 (sept, 1H, $J_{H,H}$ = 6.7 Hz, 9-*H*), 3.91 (sept, 1H, $J_{H,H}$ = 6.0 Hz, 12-*H*), 3.87 (s, 3H, 22-*H*), 1.51 (d, 3H, $J_{H,H}$ = 6.7 Hz, 10-*H* o. 10'-*H*), 1.50 (d, 3H, $J_{H,H}$ = 6.7 Hz, 10-*H* o. 10'-*H*), 1.23 (d, 3H, $J_{H,H}$ = 6.0 Hz, 13-*H* o. 13'-*H*), 0.68 (d, 3H, $J_{H,H}$ = 6.0 Hz, 13-*H* o. 13'-*H*) ppm.

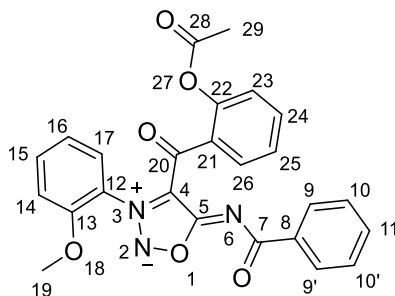
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 170.1 (o, C-4), 149.8 (o, C-16), 149.6 (o, C-2), 141.7 (o, C-1), 137.1 (o, C-15), 136.1 (o, C-5), 131.0 (+, C-8), 129.2 (+, C-18), 128.2 (+, C-7/7'), 127.7 (+, C-6/6'), 120.8 (+, C-19), 120.0 (+, C-20), 112.0 (+, C-17), 110.4 (o, C-23), 55.6 (+, C-22), 52.2 (+, C-12), 51.8 (+, C-9), 23.4 (+, C-13 o. C-13'), 22.0 (+, C-13 o. C-13'), 20.3 (+, C-10 o. C-10'), 19.8 (+, C-10 o. C-10'), ppm.

IR (ATR): ν = 2977, 2888, 1651, 1623, 1587, 1491, 1442, 1366, 1331, 1254, 1168, 1135, 1117, 1059, 1022, 950, 887, 807, 788, 741, 721, 709, 696, 671, 644, 555, 428, 410 cm⁻¹.

HRMS: Ber.: 413.1953 Da [M+Na⁺].

Gef.: 413.1979 Da [M+Na⁺].

4-(*o*-Acetoxymethyl)-*N*6-benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (145):



Unter Schlenkbedingungen werden 0.295 g (1.00 mmol) *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**) in 12 mL THF (*abs.*) gelöst, mit 1.50 mL LHMDs (1M in THF) versetzt und für 10 Minuten bei RT gerührt. Dann werden 0.238 g (1.20 mmol) Acetylsalicylsäurechlorid hinzugegeben und für 4 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung (DCM:EE 6:1) durchgeführt.

Ausbeute: 0.114 g \triangleq 25 %.

Schmelzpunkt (DSC): 176 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.80-7.83 (m, 2H, 9/9'-H), 7.73 (dd, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, $J_{H,H}$ = 1.6 Hz, 1H, 26-H), 7.62 (ddd, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, $J_{H,H}$ = 1.6 Hz, 1H, 15-H), 7.56 (dd, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, $J_{H,H}$ = 1.6 Hz, 1H, 17-H), 7.54 (ddd, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $J_{H,H}$ = 1.6 Hz, 1H, 24-H), 7.38-7.42 (m, 1H, 11-H), 7.27-7.31 (m, 1H, 25-H), 7.24-7.29 (m, 2H, 10/10'-H), 7.17-7.22 (m, 2H, 23-H + 16-H), 7.06 (dd, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, 1H, 14-H), 3.66 (s, 3H, 19-H), 2.19 (s, 3H, 29-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 178.8 (o, C-20), 172.9 (o, C-7), 169.2 (o, C-28), 165.4 (o, C-5), 152.2 (o, C-13), 149.4 (o, C-22), 136.5 (o, C-8), 134.1 (+, C-15), 133.6 (+, C-24), 131.8 (+, C-11), 131.0 (+, C-26), 129.7 (+, C-9/9'), 129.4 (o, C-21), 127.8 (+, C-10/10'), 126.5 (+, C-17), 125.9 (+, C-25), 123.8 (+, C-23), 122.8 (o, C-12), 121.5 (+, C-16), 115.3 (o, C-4), 112.8 (+, C-14), 56.1 (+, C-19), 21.0 (+, C-29) ppm.

Experimenteller Teil

IR (ATR): ν = 3062, 3024, 1753, 1663, 1630, 1604, 1579, 1539, 1497, 1445, 1423, 1366, 1311, 1291, 1275, 1187, 1124, 1015, 954, 926, 907, 855, 761, 752, 727, 708, 698, 678, 667, 546, 512, 433 cm^{-1} .

HRMS: Ber.: 458.1352 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Gef.: 458.1353 Da $[\text{M}+\text{H}^+]$.

4.8 Röntgenkristallographische Daten

4.8.1 *N*3-(*p*-Bromphenyl)-sydnonimin-Hydrochlorid-Monohydrat (8)

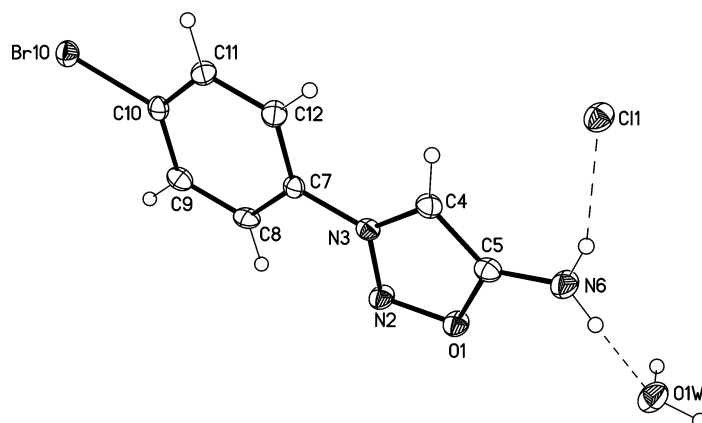


Tabelle 25: Kristalldaten.

$C_8H_7BrN_3O \cdot Cl \cdot H_2O$	$Z = 2$
$M_r = 294.54$	$F(000) = 292$
Triclinic, <i>P</i> -1 (no.2)	$D_x = 1.791 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 7.3179 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 7.7935 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 8562 reflections
$c = 10.9163 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 2.9\text{--}27.5^\circ$
$\alpha = 82.842 (2)^\circ$	$\mu = 3.99 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 73.869 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 65.987 (2)^\circ$	Blocks, colourless
$V = 546.26 (4) \text{ \AA}^3$	$0.22 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}$

Tabelle 26: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	2511 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	2385 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.023$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.9^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.582$, $T_{\text{max}} = 0.694$	$k = -9 \rightarrow 10$
11073 measured reflections	$l = -14 \rightarrow 14$

Tabelle 27: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.018$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.043$	$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0192P)^2 + 0.241P]}$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Experimenteller Teil

$S = 1.10$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
2511 reflections	$\Delta_{\max} = 0.39 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
149 parameters	$\Delta_{\min} = -0.31 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
5 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = k F_c [1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: heavy-atom method	Extinction coefficient: 0.0102 (11)

Rechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7*^[231]; molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*.

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 35 mm, 1 deg., 3+1 runs, 597 frames, 8 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 28: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.17905 (17)	0.17339 (14)	0.30185 (10)	0.0183 (2)
N2	0.1865 (2)	0.28581 (18)	0.19360 (12)	0.0180 (3)
N3	0.22329 (18)	0.42200 (17)	0.22672 (12)	0.0142 (2)
C4	0.2414 (2)	0.4089 (2)	0.34773 (14)	0.0174 (3)
H4	0.2677	0.4925	0.3902	0.021*
C5	0.2130 (2)	0.2459 (2)	0.39594 (14)	0.0169 (3)
N6	0.2137 (2)	0.1580 (2)	0.50618 (13)	0.0221 (3)
H6A	0.210 (3)	0.048 (2)	0.516 (2)	0.033*
H6B	0.236 (3)	0.208 (3)	0.5638 (18)	0.033*
C7	0.2380 (2)	0.56760 (19)	0.13397 (14)	0.0139 (3)
C8	0.2249 (2)	0.5527 (2)	0.01132 (14)	0.0170 (3)
H8	0.2067	0.4480	-0.0113	0.020*
C9	0.2388 (2)	0.6936 (2)	-0.07735 (14)	0.0179 (3)
H9	0.2281	0.6875	-0.1613	0.021*
C10	0.2684 (2)	0.8432 (2)	-0.04200 (14)	0.0152 (3)
Br10	0.28907 (2)	1.03787 (2)	-0.16091 (2)	0.01860 (6)
C11	0.2825 (2)	0.8565 (2)	0.08039 (14)	0.0183 (3)
H11	0.3034	0.9600	0.1026	0.022*
C12	0.2659 (2)	0.7177 (2)	0.16992 (15)	0.0190 (3)
H12	0.2735	0.7253	0.2544	0.023*
Cl1	0.28773 (6)	0.42037 (5)	0.66835 (3)	0.01877 (8)
O1W	0.26547 (19)	-0.21775 (16)	0.49615 (12)	0.0261 (3)
H1W1	0.254 (3)	-0.293 (3)	0.5571 (17)	0.039*
H1W2	0.391 (3)	-0.263 (3)	0.4521 (18)	0.039*

Experimenteller Teil

Tabelle 29: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0243 (5)	0.0147 (5)	0.0181 (5)	-0.0088 (4)	-0.0063 (4)	-0.0019 (4)
N2	0.0249 (7)	0.0140 (6)	0.0184 (6)	-0.0095 (5)	-0.0068 (5)	-0.0015 (5)
N3	0.0137 (6)	0.0120 (6)	0.0172 (6)	-0.0040 (5)	-0.0047 (5)	-0.0034 (5)
C4	0.0204 (7)	0.0170 (7)	0.0176 (7)	-0.0079 (6)	-0.0074 (6)	-0.0020 (6)
C5	0.0164 (7)	0.0158 (7)	0.0194 (7)	-0.0057 (6)	-0.0049 (6)	-0.0040 (5)
N6	0.0320 (8)	0.0189 (7)	0.0211 (7)	-0.0140 (6)	-0.0101 (6)	0.0016 (5)
C7	0.0124 (6)	0.0113 (6)	0.0170 (7)	-0.0028 (5)	-0.0047 (5)	-0.0013 (5)
C8	0.0179 (7)	0.0175 (7)	0.0188 (7)	-0.0080 (6)	-0.0056 (6)	-0.0058 (6)
C9	0.0177 (7)	0.0214 (7)	0.0159 (7)	-0.0072 (6)	-0.0053 (6)	-0.0040 (6)
C10	0.0122 (6)	0.0135 (7)	0.0172 (7)	-0.0022 (5)	-0.0039 (5)	-0.0004 (5)
Br10	0.01832 (8)	0.01838 (9)	0.01789 (8)	-0.00646 (6)	-0.00477 (6)	0.00201 (5)
C11	0.0235 (8)	0.0130 (7)	0.0210 (7)	-0.0065 (6)	-0.0092 (6)	-0.0030 (6)
C12	0.0267 (8)	0.0156 (7)	0.0179 (7)	-0.0079 (6)	-0.0100 (6)	-0.0020 (6)
Cl1	0.02347 (18)	0.01603 (17)	0.01744 (17)	-0.00887 (14)	-0.00378 (14)	-0.00143 (13)
O1W	0.0250 (6)	0.0190 (6)	0.0312 (7)	-0.0088 (5)	-0.0038 (5)	0.0036 (5)

Tabelle 30: Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$).

O1—C5	1.3552 (17)	C8—C9	1.387 (2)
O1—N2	1.3828 (16)	C8—H8	0.9500
N2—N3	1.3085 (17)	C9—C10	1.385 (2)
N3—C4	1.3512 (18)	C9—H9	0.9500
N3—C7	1.4411 (19)	C10—C11	1.388 (2)
C4—C5	1.386 (2)	C10—Br10	1.8966 (15)
C4—H4	0.9500	C11—C12	1.385 (2)
C5—N6	1.309 (2)	C11—H11	0.9500
N6—H6A	0.863 (15)	C12—H12	0.9500
N6—H6B	0.864 (15)	O1W—H1W1	0.840 (15)
C7—C12	1.384 (2)	O1W—H1W2	0.855 (15)
C7—C8	1.391 (2)		
C5—O1—N2	110.01 (11)	C9—C8—C7	118.84 (13)
N3—N2—O1	103.98 (11)	C9—C8—H8	120.6
N2—N3—C4	114.50 (12)	C7—C8—H8	120.6
N2—N3—C7	118.17 (12)	C10—C9—C8	119.22 (14)
C4—N3—C7	127.33 (12)	C10—C9—H9	120.4
N3—C4—C5	104.37 (13)	C8—C9—H9	120.4
N3—C4—H4	127.8	C9—C10—C11	121.59 (14)
C5—C4—H4	127.8	C9—C10—Br10	120.38 (11)
N6—C5—O1	119.15 (13)	C11—C10—Br10	118.02 (11)
N6—C5—C4	133.71 (14)	C12—C11—C10	119.49 (14)
O1—C5—C4	107.14 (13)	C12—C11—H11	120.3
C5—N6—H6A	120.8 (14)	C10—C11—H11	120.3
C5—N6—H6B	116.6 (14)	C7—C12—C11	118.76 (14)
H6A—N6—H6B	122 (2)	C7—C12—H12	120.6
C12—C7—C8	122.09 (14)	C11—C12—H12	120.6

Experimenteller Teil

C12—C7—N3	118.73 (13)	H1W1—O1W—H1W2	107.0 (17)
C8—C7—N3	119.17 (12)		
C5—O1—N2—N3	-0.37 (15)	C4—N3—C7—C8	176.94 (14)
O1—N2—N3—C4	0.18 (16)	C12—C7—C8—C9	-0.5 (2)
O1—N2—N3—C7	-179.22 (11)	N3—C7—C8—C9	179.90 (13)
N2—N3—C4—C5	0.07 (17)	C7—C8—C9—C10	1.0 (2)
C7—N3—C4—C5	179.41 (13)	C8—C9—C10—C11	-0.6 (2)
N2—O1—C5—N6	-179.44 (13)	C8—C9—C10—Br10	179.79 (11)
N2—O1—C5—C4	0.42 (16)	C9—C10—C11—C12	-0.3 (2)
N3—C4—C5—N6	179.54 (17)	Br10—C10—C11—C12	179.33 (11)
N3—C4—C5—O1	-0.30 (16)	C8—C7—C12—C11	-0.4 (2)
N2—N3—C7—C12	176.61 (13)	N3—C7—C12—C11	179.22 (13)
C4—N3—C7—C12	-2.7 (2)	C10—C11—C12—C7	0.8 (2)
N2—N3—C7—C8	-3.74 (19)		

Tabelle 31: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C4—H4 \cdots O1W ⁱ	0.95	2.66	3.5880 (19)	167
N6—H6A \cdots O1W	0.86 (2)	1.97 (2)	2.8079 (18)	164 (2)
N6—H6B \cdots Cl1	0.86 (2)	2.32 (2)	3.1538 (14)	161 (2)
C9—H9 \cdots Cl1 ⁱⁱ	0.95	2.79	3.5592 (15)	139
C11—H11 \cdots O1 ⁱ	0.95	2.63	3.3864 (18)	137
C11—H11 \cdots N2 ⁱ	0.95	2.56	3.4427 (19)	155
O1W—H1W1 \cdots Cl1 ⁱⁱⁱ	0.84 (2)	2.36 (2)	3.1606 (12)	160 (2)
O1W—H1W2 \cdots Cl1 ^{iv}	0.86 (2)	2.26 (2)	3.1066 (13)	171 (2)

Symmetry codes: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x, y, z-1$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$.

4.8.2 *N*6-Benzoyl-*N*3-(*p*-bromophenyl)-sydnonimin (**31**)

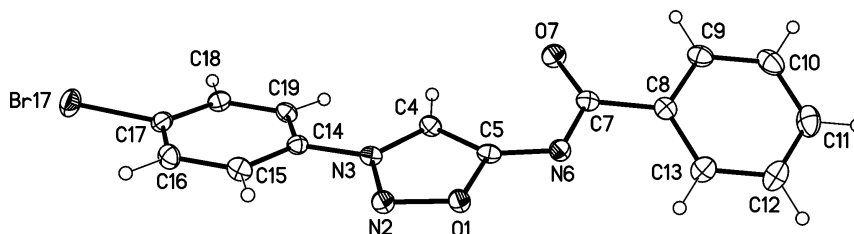


Tabelle 32: Kristalldaten.

$C_{15}H_{10}BrN_3O_2$	$F(000) = 1376$
$M_r = 344.17$	$D_x = 1.697 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $C2/c$ (<i>no. 15</i>)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
$a = 28.7868 (13) \text{ Å}$	Cell parameters from 9660 reflections

Experimenteller Teil

$b = 11.7649 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 2.8\text{--}27.5^\circ$
$c = 8.2814 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 3.06 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106.173 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 2693.7 (2) \text{ \AA}^3$	Plates, colourless
$Z = 8$	$0.24 \times 0.20 \times 0.04 \text{ mm}$

Tabelle 33: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	3119 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	2649 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.038$
rotation in ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.8^\circ$
Absorption correction: SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -37 \rightarrow 37$
$T_{\text{min}} = 0.688$, $T_{\text{max}} = 0.862$	$k = -15 \rightarrow 15$
20712 measured reflections	$l = -10 \rightarrow 10$

Tabelle 34: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.025$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.061$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0259P)^2 + 3.9777P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.04$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
3119 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.40 \text{ e \AA}^{-3}$
191 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.36 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFe^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00058 (9)

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7*(Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 35 mm, 1 deg., 4+1 runs, 470 frames, 10 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 35: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

		x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1		0.27052 (5)	0.17627 (10)	0.81725 (15)	0.0168 (3)
N2		0.23342 (6)	0.18590 (12)	0.67268 (19)	0.0166 (3)
N3		0.22612 (5)	0.29611 (12)	0.65551 (18)	0.0136 (3)
C4		0.25560 (6)	0.35938 (15)	0.7781 (2)	0.0155 (3)
H4		0.2560	0.4398	0.7883	0.019*

Experimenteller Teil

C5		0.28525 (6)	0.28166 (14)	0.8862 (2)	0.0147 (3)
N6		0.32121 (6)	0.27992 (12)	1.02354 (19)	0.0160 (3)
C7		0.33352 (6)	0.38202 (15)	1.1053 (2)	0.0153 (3)
O7		0.30996 (5)	0.47060 (10)	1.07267 (17)	0.0204 (3)
C8		0.37950 (7)	0.37678 (15)	1.2441 (2)	0.0164 (4)
C9		0.39144 (7)	0.46599 (16)	1.3594 (2)	0.0205 (4)
H9		0.3703	0.5292	1.3494	0.025*
C10		0.43412 (7)	0.46273 (19)	1.4887 (3)	0.0264 (4)
H10		0.4418	0.5229	1.5682	0.032*
C11		0.46559 (7)	0.37181 (19)	1.5021 (3)	0.0282 (5)
H11		0.4949	0.3700	1.5905	0.034*
C12		0.45444 (7)	0.28342 (18)	1.3870 (3)	0.0270 (4)
H12		0.4762	0.2215	1.3958	0.032*
C13		0.41151 (7)	0.28570 (16)	1.2591 (3)	0.0211 (4)
H13		0.4038	0.2247	1.1809	0.025*
C14		0.18783 (6)	0.33331 (14)	0.5131 (2)	0.0143 (3)
C15		0.15508 (7)	0.25334 (15)	0.4233 (2)	0.0177 (4)
H15		0.1582	0.1753	0.4537	0.021*
C16		0.11796 (7)	0.29030 (16)	0.2887 (2)	0.0189 (4)
H16		0.0951	0.2376	0.2250	0.023*
C17		0.11428 (7)	0.40490 (16)	0.2471 (2)	0.0173 (4)
Br17		0.06162 (2)	0.45515 (2)	0.06871 (3)	0.02511 (8)
C18		0.14755 (7)	0.48367 (15)	0.3350 (2)	0.0170 (4)
H18		0.1447	0.5615	0.3034	0.020*
C19		0.18513 (7)	0.44722 (14)	0.4703 (2)	0.0158 (3)
H19		0.2085	0.4996	0.5322	0.019*

Tabelle 36: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0214 (7)	0.0112 (6)	0.0157 (6)	0.0012 (5)	0.0017 (5)	0.0000 (5)
N2	0.0214 (8)	0.0103 (7)	0.0167 (8)	0.0018 (6)	0.0029 (6)	0.0014 (6)
N3	0.0164 (7)	0.0108 (7)	0.0148 (7)	-0.0006 (6)	0.0065 (6)	0.0006 (5)
C4	0.0187 (9)	0.0118 (8)	0.0159 (8)	-0.0013 (7)	0.0049 (7)	-0.0008 (7)
C5	0.0186 (9)	0.0107 (8)	0.0167 (8)	-0.0013 (6)	0.0082 (7)	-0.0008 (7)
N6	0.0186 (8)	0.0136 (7)	0.0153 (7)	0.0009 (6)	0.0040 (6)	0.0010 (6)
C7	0.0191 (9)	0.0137 (8)	0.0154 (8)	-0.0008 (7)	0.0084 (7)	0.0018 (7)
O7	0.0251 (7)	0.0132 (6)	0.0222 (7)	0.0024 (5)	0.0056 (6)	0.0014 (5)
C8	0.0176 (9)	0.0164 (8)	0.0165 (9)	-0.0033 (7)	0.0070 (7)	0.0015 (7)
C9	0.0215 (9)	0.0211 (9)	0.0215 (9)	-0.0032 (8)	0.0103 (8)	-0.0029 (7)
C10	0.0245 (10)	0.0341 (11)	0.0219 (10)	-0.0090 (9)	0.0087 (8)	-0.0081 (9)
C11	0.0189 (10)	0.0373 (12)	0.0254 (10)	-0.0070 (9)	0.0015 (8)	0.0012 (9)
C12	0.0200 (10)	0.0249 (10)	0.0336 (11)	0.0018 (8)	0.0034 (9)	0.0051 (9)
C13	0.0195 (9)	0.0158 (9)	0.0273 (10)	-0.0022 (7)	0.0053 (8)	-0.0002 (8)
C14	0.0156 (8)	0.0134 (8)	0.0144 (8)	0.0014 (6)	0.0051 (7)	0.0006 (6)
C15	0.0216 (9)	0.0116 (8)	0.0206 (9)	-0.0037 (7)	0.0071 (7)	-0.0004 (7)
C16	0.0171 (9)	0.0183 (9)	0.0207 (9)	-0.0047 (7)	0.0042 (7)	-0.0021 (7)

Experimenteller Teil

C17	0.0153 (9)	0.0195 (9)	0.0174 (9)	0.0034 (7)	0.0051 (7)	0.0006 (7)
Br17	0.01832 (11)	0.02688 (11)	0.02577 (12)	0.00362 (8)	-0.00109 (7)	0.00270 (8)
C18	0.0191 (9)	0.0123 (8)	0.0202 (9)	0.0020 (7)	0.0063 (7)	0.0018 (7)
C19	0.0191 (9)	0.0121 (8)	0.0164 (8)	-0.0014 (7)	0.0049 (7)	-0.0023 (7)

Tabelle 37: Geometrische Parameter (Å, °).

O1—N2	1.3690 (19)	C11—C12	1.387 (3)
O1—C5	1.381 (2)	C11—H11	0.9500
N2—N3	1.315 (2)	C12—C13	1.386 (3)
N3—C4	1.351 (2)	C12—H12	0.9500
N3—C14	1.440 (2)	C13—H13	0.9500
C4—C5	1.393 (2)	C14—C19	1.383 (2)
C4—H4	0.9500	C14—C15	1.392 (2)
C5—N6	1.308 (2)	C15—C16	1.382 (3)
N6—C7	1.376 (2)	C15—H15	0.9500
C7—O7	1.232 (2)	C16—C17	1.388 (3)
C7—C8	1.493 (2)	C16—H16	0.9500
C8—C9	1.396 (3)	C17—C18	1.385 (3)
C8—C13	1.396 (3)	C17—Br17	1.8928 (18)
C9—C10	1.387 (3)	C18—C19	1.391 (3)
C9—H9	0.9500	C18—H18	0.9500
C10—C11	1.386 (3)	C19—H19	0.9500
C10—H10	0.9500		
N2—O1—C5	111.22 (12)	C12—C11—H11	119.9
N3—N2—O1	103.80 (13)	C13—C12—C11	119.82 (19)
N2—N3—C4	114.47 (15)	C13—C12—H12	120.1
N2—N3—C14	116.81 (14)	C11—C12—H12	120.1
C4—N3—C14	128.71 (14)	C12—C13—C8	120.58 (18)
N3—C4—C5	105.39 (15)	C12—C13—H13	119.7
N3—C4—H4	127.3	C8—C13—H13	119.7
C5—C4—H4	127.3	C19—C14—C15	122.48 (17)
N6—C5—O1	115.02 (15)	C19—C14—N3	118.67 (16)
N6—C5—C4	139.84 (17)	C15—C14—N3	118.84 (15)
O1—C5—C4	105.13 (15)	C16—C15—C14	118.35 (16)
C5—N6—C7	116.57 (15)	C16—C15—H15	120.8
O7—C7—N6	125.48 (17)	C14—C15—H15	120.8
O7—C7—C8	121.30 (16)	C15—C16—C17	119.60 (17)
N6—C7—C8	113.22 (15)	C15—C16—H16	120.2
C9—C8—C13	119.05 (17)	C17—C16—H16	120.2
C9—C8—C7	119.50 (17)	C18—C17—C16	121.73 (17)
C13—C8—C7	121.44 (17)	C18—C17—Br17	119.18 (14)
C10—C9—C8	120.24 (18)	C16—C17—Br17	119.08 (14)
C10—C9—H9	119.9	C17—C18—C19	119.08 (16)
C8—C9—H9	119.9	C17—C18—H18	120.5
C11—C10—C9	120.12 (19)	C19—C18—H18	120.5

Experimenteller Teil

C11—C10—H10	119.9	C14—C19—C18	118.73 (16)
C9—C10—H10	119.9	C14—C19—H19	120.6
C10—C11—C12	120.18 (19)	C18—C19—H19	120.6
C10—C11—H11	119.9		
C5—O1—N2—N3	0.05 (18)	C9—C10—C11—C12	-0.3 (3)
O1—N2—N3—C4	-0.09 (19)	C10—C11—C12—C13	-0.5 (3)
O1—N2—N3—C14	-178.91 (13)	C11—C12—C13—C8	0.6 (3)
N2—N3—C4—C5	0.1 (2)	C9—C8—C13—C12	0.3 (3)
C14—N3—C4—C5	178.74 (16)	C7—C8—C13—C12	178.79 (17)
N2—O1—C5—N6	-178.92 (14)	N2—N3—C14—C19	-166.97 (16)
N2—O1—C5—C4	-0.01 (19)	C4—N3—C14—C19	14.4 (3)
N3—C4—C5—N6	178.4 (2)	N2—N3—C14—C15	12.8 (2)
N3—C4—C5—O1	-0.04 (18)	C4—N3—C14—C15	-165.84 (17)
O1—C5—N6—C7	-173.43 (15)	C19—C14—C15—C16	-1.4 (3)
C4—C5—N6—C7	8.2 (3)	N3—C14—C15—C16	178.83 (16)
C5—N6—C7—O7	9.9 (3)	C14—C15—C16—C17	-0.1 (3)
C5—N6—C7—C8	-170.74 (15)	C15—C16—C17—C18	1.4 (3)
O7—C7—C8—C9	12.4 (3)	C15—C16—C17—Br17	-177.25 (14)
N6—C7—C8—C9	-166.99 (16)	C16—C17—C18—C19	-1.2 (3)
O7—C7—C8—C13	-166.04 (17)	Br17—C17—C18—C19	177.48 (13)
N6—C7—C8—C13	14.5 (2)	C15—C14—C19—C18	1.6 (3)
C13—C8—C9—C10	-1.2 (3)	N3—C14—C19—C18	-178.61 (16)
C7—C8—C9—C10	-179.70 (17)	C17—C18—C19—C14	-0.3 (3)
C8—C9—C10—C11	1.2 (3)		

Tabelle 38: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C4—H4 \cdots O7	0.95	2.46	2.826 (2)	103
C15—H15 \cdots O7 ⁱ	0.95	2.61	3.473 (2)	152
C19—H19 \cdots O1 ⁱⁱ	0.95	2.41	3.276 (2)	151

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$.

4.8.3 N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**34**)

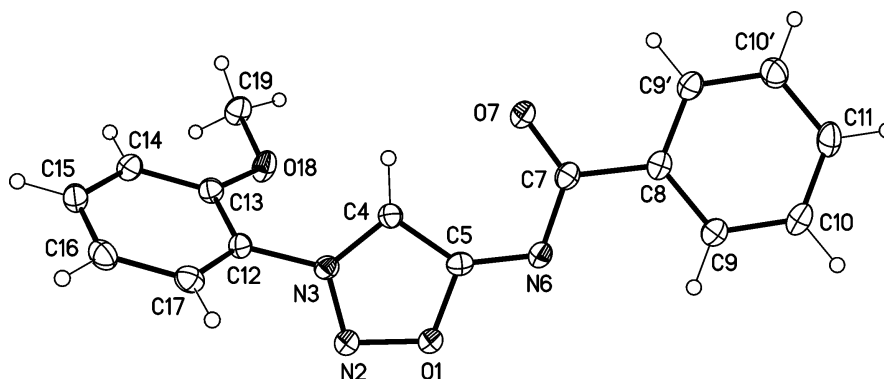


Tabelle 39: Kristalldaten.

$C_{16}H_{13}N_5O_3$	$D_x = 1.386 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 295.29$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $Pbca$ ($n0.61$)	Cell parameters from 9904 reflections
$a = 11.4610 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 3.8\text{--}72.2^\circ$
$b = 11.3954 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 0.81 \text{ mm}^{-1}$
$c = 21.6786 (6) \text{ \AA}$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 2831.28 (13) \text{ \AA}^3$	Blocks, yellow
$Z = 8$	$0.45 \times 0.35 \times 0.30 \text{ mm}$
$F(000) = 1232$	

Tabelle 40: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	2781 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	2668 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.024$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -11 \rightarrow 14$
$T_{\text{min}} = 0.700$, $T_{\text{max}} = 0.806$	$k = -14 \rightarrow 14$
20087 measured reflections	$l = -26 \rightarrow 25$

Tabelle 41: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.081$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0371P)^2 + 1.1077P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.05$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
2781 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.23 \text{ e \AA}^{-3}$
201 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.20 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c' = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.0028 (2)

Experimenteller Teil

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7*(Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 5+1 runs, 1347 frames, 4/8 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 42: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.08571 (7)	0.52042 (7)	0.43081 (3)	0.02264 (19)
N2	0.13485 (8)	0.45662 (8)	0.47797 (4)	0.0224 (2)
N3	0.23466 (7)	0.50878 (7)	0.48735 (4)	0.0159 (2)
C4	0.25518 (9)	0.60183 (9)	0.45083 (4)	0.0171 (2)
H4	0.3220	0.6511	0.4510	0.020*
C5	0.15831 (9)	0.61078 (9)	0.41282 (4)	0.0160 (2)
N6	0.12112 (7)	0.67756 (7)	0.36706 (4)	0.0176 (2)
C7	0.19527 (9)	0.76721 (9)	0.35135 (5)	0.0174 (2)
O7	0.28773 (7)	0.79103 (7)	0.37787 (4)	0.0279 (2)
C8	0.15572 (9)	0.84139 (9)	0.29817 (4)	0.0169 (2)
C9	0.06609 (9)	0.80695 (9)	0.25845 (5)	0.0182 (2)
H9	0.0289	0.7332	0.2641	0.022*
C10	0.03113 (9)	0.88044 (9)	0.21065 (5)	0.0219 (2)
H10	-0.0296	0.8566	0.1836	0.026*
C11	0.08495 (10)	0.98864 (10)	0.20239 (5)	0.0252 (3)
H11	0.0603	1.0392	0.1701	0.030*
C10'	0.17500 (10)	1.02276 (9)	0.24154 (5)	0.0244 (2)
H10'	0.2121	1.0965	0.2358	0.029*
C9'	0.21064 (9)	0.94926 (9)	0.28891 (5)	0.0202 (2)
H9'	0.2728	0.9725	0.3152	0.024*
C12	0.31412 (9)	0.46253 (9)	0.53299 (5)	0.0166 (2)
C13	0.34077 (9)	0.53250 (9)	0.58409 (5)	0.0177 (2)
C14	0.42116 (9)	0.48912 (9)	0.62654 (5)	0.0201 (2)
H14	0.4410	0.5339	0.6620	0.024*
C15	0.47226 (9)	0.38009 (9)	0.61689 (5)	0.0216 (2)
H15	0.5270	0.3513	0.6461	0.026*
C16	0.44530 (10)	0.31221 (9)	0.56562 (5)	0.0227 (2)
H16	0.4811	0.2379	0.5598	0.027*
C17	0.36534 (9)	0.35440 (9)	0.52297 (5)	0.0203 (2)
H17	0.3461	0.3096	0.4874	0.024*
O18	0.28530 (7)	0.63706 (7)	0.58746 (3)	0.02304 (19)
C19	0.31719 (10)	0.71384 (9)	0.63731 (5)	0.0231 (2)
H19A	0.3007	0.6752	0.6768	0.035*

Experimenteller Teil

H19B	0.2720	0.7866	0.6345	0.035*
H19C	0.4006	0.7320	0.6347	0.035*

Tabelle 43: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0207 (4)	0.0234 (4)	0.0239 (4)	-0.0053 (3)	-0.0068 (3)	0.0053 (3)
N2	0.0221 (5)	0.0222 (5)	0.0230 (5)	-0.0044 (4)	-0.0063 (4)	0.0045 (4)
N3	0.0176 (4)	0.0159 (4)	0.0142 (4)	-0.0010 (3)	-0.0010 (3)	-0.0023 (3)
C4	0.0187 (5)	0.0175 (5)	0.0151 (4)	-0.0023 (4)	-0.0006 (4)	0.0009 (4)
C5	0.0166 (5)	0.0162 (5)	0.0151 (5)	-0.0011 (4)	0.0017 (4)	-0.0041 (4)
N6	0.0177 (4)	0.0194 (4)	0.0158 (4)	0.0003 (3)	-0.0027 (3)	-0.0006 (3)
C7	0.0174 (5)	0.0210 (5)	0.0139 (4)	0.0015 (4)	-0.0002 (4)	-0.0020 (4)
O7	0.0227 (4)	0.0345 (5)	0.0265 (4)	-0.0091 (3)	-0.0100 (3)	0.0112 (3)
C8	0.0173 (5)	0.0197 (5)	0.0139 (4)	0.0040 (4)	0.0007 (4)	-0.0027 (4)
C9	0.0186 (5)	0.0194 (5)	0.0166 (5)	0.0019 (4)	0.0002 (4)	-0.0032 (4)
C10	0.0221 (5)	0.0250 (5)	0.0186 (5)	0.0054 (4)	-0.0056 (4)	-0.0044 (4)
C11	0.0320 (6)	0.0225 (5)	0.0210 (5)	0.0068 (5)	-0.0063 (5)	0.0025 (4)
C10'	0.0314 (6)	0.0179 (5)	0.0240 (6)	0.0001 (4)	-0.0030 (5)	0.0013 (4)
C9'	0.0215 (5)	0.0215 (5)	0.0175 (5)	0.0008 (4)	-0.0031 (4)	-0.0026 (4)
C12	0.0170 (5)	0.0178 (5)	0.0149 (5)	-0.0011 (4)	-0.0011 (4)	0.0021 (4)
C13	0.0188 (5)	0.0170 (5)	0.0173 (5)	0.0002 (4)	-0.0001 (4)	-0.0003 (4)
C14	0.0207 (5)	0.0217 (5)	0.0178 (5)	-0.0013 (4)	-0.0031 (4)	-0.0001 (4)
C15	0.0193 (5)	0.0222 (5)	0.0235 (5)	0.0000 (4)	-0.0021 (4)	0.0066 (4)
C16	0.0234 (5)	0.0162 (5)	0.0285 (6)	0.0024 (4)	0.0016 (4)	0.0025 (4)
C17	0.0238 (5)	0.0168 (5)	0.0204 (5)	-0.0020 (4)	0.0009 (4)	-0.0013 (4)
O18	0.0282 (4)	0.0202 (4)	0.0207 (4)	0.0076 (3)	-0.0088 (3)	-0.0068 (3)
C19	0.0276 (6)	0.0206 (5)	0.0209 (5)	0.0028 (4)	-0.0053 (4)	-0.0071 (4)

Tabelle 44: Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$).

O1—N2	1.3751 (11)	C10'—C9'	1.3867 (15)
O1—C5	1.3801 (12)	C10'—H10'	0.9500
N2—N3	1.3051 (12)	C9'—H9'	0.9500
N3—C4	1.3440 (13)	C12—C17	1.3821 (14)
N3—C12	1.4443 (13)	C12—C13	1.3986 (14)
C4—C5	1.3865 (14)	C13—O18	1.3525 (12)
C4—H4	0.9500	C13—C14	1.3929 (14)
C5—N6	1.3209 (13)	C14—C15	1.3894 (15)
N6—C7	1.3718 (13)	C14—H14	0.9500
C7—O7	1.2358 (13)	C15—C16	1.3889 (16)
C7—C8	1.4997 (14)	C15—H15	0.9500
C8—C9'	1.3956 (15)	C16—C17	1.3878 (15)
C8—C9	1.3966 (14)	C16—H16	0.9500
C9—C10	1.3913 (15)	C17—H17	0.9500
C9—H9	0.9500	O18—C19	1.4378 (12)
C10—C11	1.3904 (16)	C19—H19A	0.9800
C10—H10	0.9500	C19—H19B	0.9800
C11—C10'	1.3917 (16)	C19—H19C	0.9800

Experimenteller Teil

C11—H11	0.9500		
N2—O1—C5	110.96 (8)	C11—C10'—H10'	120.0
N3—N2—O1	103.53 (8)	C10'—C9'—C8	120.38 (10)
N2—N3—C4	114.89 (8)	C10'—C9'—H9'	119.8
N2—N3—C12	119.55 (8)	C8—C9'—H9'	119.8
C4—N3—C12	125.52 (9)	C17—C12—C13	122.68 (10)
N3—C4—C5	105.55 (9)	C17—C12—N3	119.05 (9)
N3—C4—H4	127.2	C13—C12—N3	118.18 (9)
C5—C4—H4	127.2	O18—C13—C14	126.00 (9)
N6—C5—O1	116.59 (9)	O18—C13—C12	116.26 (9)
N6—C5—C4	138.34 (10)	C14—C13—C12	117.74 (9)
O1—C5—C4	105.06 (8)	C15—C14—C13	119.78 (10)
C5—N6—C7	114.55 (8)	C15—C14—H14	120.1
O7—C7—N6	125.40 (9)	C13—C14—H14	120.1
O7—C7—C8	119.54 (9)	C16—C15—C14	121.65 (10)
N6—C7—C8	115.04 (9)	C16—C15—H15	119.2
C9'—C8—C9	119.38 (9)	C14—C15—H15	119.2
C9'—C8—C7	118.08 (9)	C17—C16—C15	119.15 (10)
C9—C8—C7	122.54 (9)	C17—C16—H16	120.4
C10—C9—C8	120.13 (10)	C15—C16—H16	120.4
C10—C9—H9	119.9	C12—C17—C16	118.99 (10)
C8—C9—H9	119.9	C12—C17—H17	120.5
C11—C10—C9	120.13 (10)	C16—C17—H17	120.5
C11—C10—H10	119.9	C13—O18—C19	117.21 (8)
C9—C10—H10	119.9	O18—C19—H19A	109.5
C10—C11—C10'	119.88 (10)	O18—C19—H19B	109.5
C10—C11—H11	120.1	H19A—C19—H19B	109.5
C10'—C11—H11	120.1	O18—C19—H19C	109.5
C9'—C10'—C11	120.09 (10)	H19A—C19—H19C	109.5
C9'—C10'—H10'	120.0	H19B—C19—H19C	109.5
C5—O1—N2—N3	-0.07 (11)	C10—C11—C10'—C9'	-0.31 (17)
O1—N2—N3—C4	0.47 (11)	C11—C10'—C9'—C8	-0.79 (17)
O1—N2—N3—C12	-177.64 (8)	C9—C8—C9'—C10'	1.36 (15)
N2—N3—C4—C5	-0.68 (12)	C7—C8—C9'—C10'	-178.05 (10)
C12—N3—C4—C5	177.30 (9)	N2—N3—C12—C17	66.95 (13)
N2—O1—C5—N6	179.10 (8)	C4—N3—C12—C17	-110.95 (11)
N2—O1—C5—C4	-0.32 (11)	N2—N3—C12—C13	-116.45 (11)
N3—C4—C5—N6	-178.65 (12)	C4—N3—C12—C13	65.66 (13)
N3—C4—C5—O1	0.57 (10)	C17—C12—C13—O18	179.01 (9)
O1—C5—N6—C7	179.09 (8)	N3—C12—C13—O18	2.53 (14)
C4—C5—N6—C7	-1.75 (17)	C17—C12—C13—C14	-0.94 (15)
C5—N6—C7—O7	-3.15 (15)	N3—C12—C13—C14	-177.42 (9)
C5—N6—C7—C8	178.19 (8)	O18—C13—C14—C15	-179.48 (10)
O7—C7—C8—C9'	-13.82 (14)	C12—C13—C14—C15	0.47 (15)
N6—C7—C8—C9'	164.92 (9)	C13—C14—C15—C16	-0.03 (16)

Experimenteller Teil

O7—C7—C8—C9	166.80 (10)	C14—C15—C16—C17	0.02 (16)
N6—C7—C8—C9	-14.46 (14)	C13—C12—C17—C16	0.95 (16)
C9'—C8—C9—C10	-0.83 (15)	N3—C12—C17—C16	177.39 (9)
C7—C8—C9—C10	178.55 (9)	C15—C16—C17—C12	-0.47 (16)
C8—C9—C10—C11	-0.26 (16)	C14—C13—O18—C19	4.07 (15)
C9—C10—C11—C10'	0.84 (17)	C12—C13—O18—C19	-175.88 (9)

4.8.4 N6-Benzoyl-N3-cyclohexylsydnonimin (36)

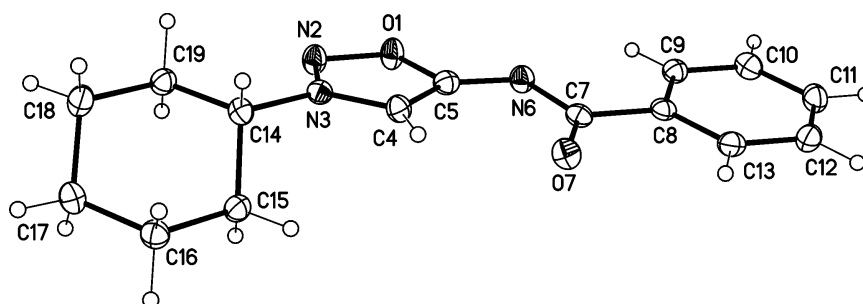


Tabelle 45: Kristalldaten.

$C_{15}H_{17}N_3O_2$	$F(000) = 576$
$M_r = 271.32$	$D_x = 1.375 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$ (no. 14)	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$a = 9.7085$ (4) \AA	Cell parameters from 9946 reflections
$b = 17.9600$ (7) \AA	$\theta = 4.6\text{--}72.1^\circ$
$c = 7.7222$ (3) \AA	$\mu = 0.76 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 103.236$ (1) $^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 1310.71$ (9) \AA^3	Blocks, colourless
$Z = 4$	$0.32 \times 0.16 \times 0.08 \text{ mm}$

Tabelle 46: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	2559 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	2449 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.020$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4.7^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -11 \rightarrow 11$
SADABS (Sheldrick, 2014)	$k = -22 \rightarrow 22$
$T_{\text{min}} = 0.833$, $T_{\text{max}} = 0.929$	$l = -9 \rightarrow 9$
11915 measured reflections	

Tabelle 47: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.086$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0423P)^2 + 0.4721P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Experimenteller Teil

$S = 1.05$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
2559 reflections	$\Delta_{\max} = 0.29 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
182 parameters	$\Delta_{\min} = -0.19 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001x Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.0052 (6)

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: *pubCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 11+1 runs, 1642 frames, 20/30/40 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 48: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.34427 (8)	0.02521 (4)	0.51616 (10)	0.02148 (19)
N2	0.42723 (10)	0.03856 (5)	0.68364 (12)	0.0205 (2)
N3	0.47874 (9)	0.10448 (5)	0.67143 (11)	0.0160 (2)
C4	0.43738 (11)	0.13640 (6)	0.51001 (14)	0.0178 (2)
H4	0.4637	0.1841	0.4751	0.021*
C5	0.34847 (11)	0.08528 (6)	0.40536 (14)	0.0175 (2)
N6	0.27202 (9)	0.07864 (5)	0.24181 (12)	0.0192 (2)
C7	0.28594 (10)	0.13499 (5)	0.12736 (14)	0.0168 (2)
O7	0.36380 (8)	0.19008 (4)	0.16341 (10)	0.02124 (19)
C8	0.19660 (10)	0.12443 (6)	-0.05735 (14)	0.0167 (2)
C9	0.10992 (11)	0.06210 (6)	-0.10194 (14)	0.0181 (2)
H9	0.1077	0.0252	-0.0146	0.022*
C10	0.02689 (11)	0.05358 (6)	-0.27280 (15)	0.0217 (2)
H10	-0.0321	0.0111	-0.3020	0.026*
C11	0.03030 (12)	0.10746 (6)	-0.40106 (14)	0.0237 (3)
H11	-0.0267	0.1019	-0.5180	0.028*
C12	0.11706 (12)	0.16948 (6)	-0.35833 (15)	0.0230 (2)
H12	0.1199	0.2060	-0.4463	0.028*
C13	0.19971 (11)	0.17807 (6)	-0.18709 (14)	0.0197 (2)
H13	0.2586	0.2206	-0.1582	0.024*
C14	0.57767 (11)	0.13862 (5)	0.82798 (13)	0.0166 (2)
H14	0.5371	0.1873	0.8549	0.020*
C15	0.71845 (11)	0.15361 (6)	0.77807 (14)	0.0194 (2)
H15A	0.7024	0.1849	0.6697	0.023*
H15B	0.7609	0.1060	0.7522	0.023*
C16	0.81948 (11)	0.19337 (6)	0.93105 (14)	0.0200 (2)
H16A	0.9126	0.1996	0.9009	0.024*

Experimenteller Teil

H16B	0.7819	0.2436	0.9466	0.024*
C17	0.83872 (11)	0.15018 (6)	1.10521 (14)	0.0206 (2)
H17A	0.8949	0.1805	1.2034	0.025*
H17B	0.8922	0.1039	1.0969	0.025*
C18	0.69688 (12)	0.13036 (6)	1.14758 (14)	0.0216 (2)
H18A	0.6500	0.1765	1.1744	0.026*
H18B	0.7137	0.0983	1.2547	0.026*
C19	0.59891 (11)	0.08968 (6)	0.99243 (14)	0.0185 (2)
H19A	0.6416	0.0416	0.9702	0.022*
H19B	0.5066	0.0795	1.0217	0.022*

Tabelle 49: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0257 (4)	0.0196 (4)	0.0168 (4)	-0.0052 (3)	-0.0001 (3)	0.0014 (3)
N2	0.0231 (5)	0.0201 (5)	0.0167 (4)	-0.0042 (3)	0.0010 (4)	-0.0002 (3)
N3	0.0157 (4)	0.0151 (4)	0.0175 (4)	0.0011 (3)	0.0042 (3)	-0.0006 (3)
C4	0.0182 (5)	0.0161 (5)	0.0182 (5)	0.0011 (4)	0.0025 (4)	0.0018 (4)
C5	0.0174 (5)	0.0161 (5)	0.0199 (5)	0.0018 (4)	0.0059 (4)	0.0016 (4)
N6	0.0196 (4)	0.0191 (4)	0.0179 (4)	-0.0012 (3)	0.0023 (3)	0.0001 (3)
C7	0.0147 (5)	0.0159 (5)	0.0202 (5)	0.0029 (4)	0.0049 (4)	-0.0013 (4)
O7	0.0219 (4)	0.0173 (4)	0.0232 (4)	-0.0021 (3)	0.0023 (3)	-0.0008 (3)
C8	0.0141 (5)	0.0177 (5)	0.0192 (5)	0.0033 (4)	0.0053 (4)	-0.0007 (4)
C9	0.0180 (5)	0.0171 (5)	0.0198 (5)	0.0018 (4)	0.0054 (4)	0.0006 (4)
C10	0.0198 (5)	0.0212 (5)	0.0231 (5)	-0.0002 (4)	0.0032 (4)	-0.0043 (4)
C11	0.0224 (5)	0.0301 (6)	0.0173 (5)	0.0046 (4)	0.0018 (4)	-0.0015 (4)
C12	0.0242 (5)	0.0255 (6)	0.0205 (5)	0.0044 (4)	0.0076 (4)	0.0054 (4)
C13	0.0175 (5)	0.0195 (5)	0.0232 (5)	0.0010 (4)	0.0067 (4)	0.0014 (4)
C14	0.0173 (5)	0.0150 (5)	0.0168 (5)	0.0004 (4)	0.0023 (4)	-0.0022 (4)
C15	0.0201 (5)	0.0213 (5)	0.0171 (5)	-0.0023 (4)	0.0050 (4)	0.0006 (4)
C16	0.0195 (5)	0.0197 (5)	0.0205 (5)	-0.0022 (4)	0.0040 (4)	-0.0001 (4)
C17	0.0207 (5)	0.0195 (5)	0.0197 (5)	-0.0010 (4)	0.0004 (4)	-0.0004 (4)
C18	0.0256 (6)	0.0227 (5)	0.0162 (5)	-0.0032 (4)	0.0038 (4)	-0.0001 (4)
C19	0.0194 (5)	0.0190 (5)	0.0173 (5)	-0.0018 (4)	0.0048 (4)	0.0004 (4)

Tabelle 50: Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$).

O1—N2	1.3790 (11)	C12—H12	0.9500
O1—C5	1.3834 (12)	C13—H13	0.9500
N2—N3	1.2971 (13)	C14—C19	1.5192 (14)
N3—C4	1.3470 (13)	C14—C15	1.5265 (14)
N3—C14	1.4927 (13)	C14—H14	1.0000
C4—C5	1.3863 (15)	C15—C16	1.5287 (14)
C4—H4	0.9500	C15—H15A	0.9900
C5—N6	1.3156 (14)	C15—H15B	0.9900
N6—C7	1.3705 (13)	C16—C17	1.5265 (14)
C7—O7	1.2375 (13)	C16—H16A	0.9900
C7—C8	1.5021 (14)	C16—H16B	0.9900
C8—C13	1.3952 (15)	C17—C18	1.5285 (15)

Experimenteller Teil

C8—C9	1.3955 (15)	C17—H17A	0.9900
C9—C10	1.3881 (15)	C17—H17B	0.9900
C9—H9	0.9500	C18—C19	1.5337 (14)
C10—C11	1.3905 (16)	C18—H18A	0.9900
C10—H10	0.9500	C18—H18B	0.9900
C11—C12	1.3899 (17)	C19—H19A	0.9900
C11—H11	0.9500	C19—H19B	0.9900
C12—C13	1.3894 (15)		
N2—O1—C5	110.54 (8)	C19—C14—C15	110.80 (8)
N3—N2—O1	104.04 (8)	N3—C14—H14	108.4
N2—N3—C4	114.68 (9)	C19—C14—H14	108.4
N2—N3—C14	120.22 (8)	C15—C14—H14	108.4
C4—N3—C14	125.09 (8)	C14—C15—C16	109.90 (8)
N3—C4—C5	105.75 (9)	C14—C15—H15A	109.7
N3—C4—H4	127.1	C16—C15—H15A	109.7
C5—C4—H4	127.1	C14—C15—H15B	109.7
N6—C5—O1	115.66 (9)	C16—C15—H15B	109.7
N6—C5—C4	139.35 (10)	H15A—C15—H15B	108.2
O1—C5—C4	104.99 (9)	C17—C16—C15	111.77 (9)
C5—N6—C7	115.78 (9)	C17—C16—H16A	109.3
O7—C7—N6	126.20 (10)	C15—C16—H16A	109.3
O7—C7—C8	120.31 (9)	C17—C16—H16B	109.3
N6—C7—C8	113.48 (9)	C15—C16—H16B	109.3
C13—C8—C9	119.19 (10)	H16A—C16—H16B	107.9
C13—C8—C7	119.47 (9)	C16—C17—C18	111.86 (9)
C9—C8—C7	121.34 (9)	C16—C17—H17A	109.2
C10—C9—C8	120.60 (10)	C18—C17—H17A	109.2
C10—C9—H9	119.7	C16—C17—H17B	109.2
C8—C9—H9	119.7	C18—C17—H17B	109.2
C9—C10—C11	119.80 (10)	H17A—C17—H17B	107.9
C9—C10—H10	120.1	C17—C18—C19	111.82 (9)
C11—C10—H10	120.1	C17—C18—H18A	109.3
C12—C11—C10	120.04 (10)	C19—C18—H18A	109.3
C12—C11—H11	120.0	C17—C18—H18B	109.3
C10—C11—H11	120.0	C19—C18—H18B	109.3
C13—C12—C11	120.10 (10)	H18A—C18—H18B	107.9
C13—C12—H12	120.0	C14—C19—C18	108.58 (8)
C11—C12—H12	120.0	C14—C19—H19A	110.0
C12—C13—C8	120.27 (10)	C18—C19—H19A	110.0
C12—C13—H13	119.9	C14—C19—H19B	110.0
C8—C13—H13	119.9	C18—C19—H19B	110.0
N3—C14—C19	112.23 (8)	H19A—C19—H19B	108.4
N3—C14—C15	108.38 (8)		
C5—O1—N2—N3	-0.08 (11)	C8—C9—C10—C11	0.22 (16)
O1—N2—N3—C4	-0.02 (11)	C9—C10—C11—C12	0.26 (16)

Experimenteller Teil

O1—N2—N3—C14	-178.96 (8)	C10—C11—C12—C13	-0.50 (16)
N2—N3—C4—C5	0.11 (12)	C11—C12—C13—C8	0.27 (16)
C14—N3—C4—C5	178.99 (9)	C9—C8—C13—C12	0.20 (15)
N2—O1—C5—N6	-179.62 (8)	C7—C8—C13—C12	-179.57 (9)
N2—O1—C5—C4	0.14 (11)	N2—N3—C14—C19	-3.24 (13)
N3—C4—C5—N6	179.52 (13)	C4—N3—C14—C19	177.93 (9)
N3—C4—C5—O1	-0.15 (11)	N2—N3—C14—C15	119.44 (10)
O1—C5—N6—C7	-174.30 (8)	C4—N3—C14—C15	-59.38 (12)
C4—C5—N6—C7	6.06 (19)	N3—C14—C15—C16	176.25 (8)
C5—N6—C7—O7	0.79 (15)	C19—C14—C15—C16	-60.20 (11)
C5—N6—C7—C8	179.87 (9)	C14—C15—C16—C17	54.89 (12)
O7—C7—C8—C13	-1.40 (14)	C15—C16—C17—C18	-51.92 (12)
N6—C7—C8—C13	179.47 (9)	C16—C17—C18—C19	53.41 (12)
O7—C7—C8—C9	178.84 (9)	N3—C14—C19—C18	-177.79 (8)
N6—C7—C8—C9	-0.29 (13)	C15—C14—C19—C18	60.90 (11)
C13—C8—C9—C10	-0.44 (15)	C17—C18—C19—C14	-57.28 (11)
C7—C8—C9—C10	179.32 (9)		

Tabelle 51: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C13—H13 \cdots O7 ⁱ	0.95	2.48	3.2126 (13)	134

Symmetry code: (i) $x, -y+1/2, z-1/2$.

4.8.5 *N*6-Ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnonimin (**1**)

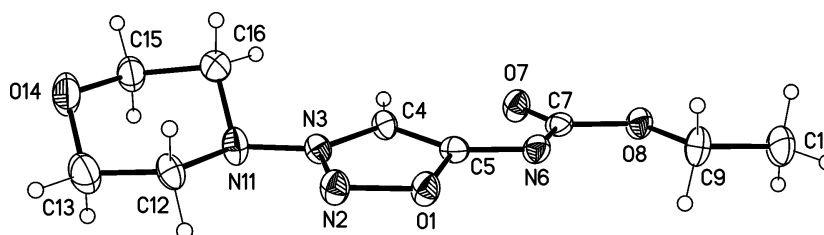


Tabelle 52: Kristalldaten.^{II}

$C_9H_{14}N_4O_4$	$Z = 4$
$M_r = 242.24$	$F(000) = 512$
Triclinic, $P-1$ (no.2)	$D_x = 1.467 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 9.1629$ (8) Å	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178$ Å
$b = 11.2026$ (10) Å	Cell parameters from 9934 reflections
$c = 11.2633$ (10) Å	$\theta = 4.0\text{--}72.6^\circ$
$\alpha = 82.552$ (2)°	$\mu = 0.99 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 74.566$ (2)°	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 81.312$ (2)°	Blocks, colourless

^{II} Es liegt eine Fehlordnung des Morpholinyl-Rests (Sessel/Wanne) vor.

Experimenteller Teil

$V = 1096.81 (17) \text{ \AA}^3$	$0.60 \times 0.50 \times 0.40 \text{ mm}$
----------------------------------	---

Tabelle 53: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	4253 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	3818 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.048$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4.0^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	$h = -11 \rightarrow 11$
$T_{\text{min}} = 0.576$, $T_{\text{max}} = 0.754$	$k = -12 \rightarrow 13$
14904 measured reflections	$l = -13 \rightarrow 13$

Tabelle 54: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.079$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.216$	H-atom parameters constrained
$S = 1.13$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0854P)^2 + 1.4181P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4253 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
300 parameters	$\Delta_{\text{max}} = 1.07 \text{ e \AA}^{-3}$
90 restraints	$\Delta_{\text{min}} = -0.53 \text{ e \AA}^{-3}$

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 14+1 runs, 2396 frames, 4/6/8/10 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> Disorder of 3-morpholin ring, use of constraints (EADP) and restraints (SAME, SADI) for the refinement, disordered atoms refined isotropically. Ordered 3-morpholin-ring might be also slightly disordered.

Tabelle 55: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
O1	0.07661 (18)	0.49107 (14)	0.66966 (15)	0.0240 (4)	
N2	0.0925 (2)	0.57604 (17)	0.56829 (18)	0.0241 (5)	
N3	0.2137 (2)	0.52977 (16)	0.49065 (17)	0.0192 (4)	
C4	0.2820 (3)	0.42226 (19)	0.5312 (2)	0.0194 (5)	
H4	0.3714	0.3755	0.4884	0.023*	
C5	0.1921 (2)	0.39592 (19)	0.6489 (2)	0.0198 (5)	
N6	0.1849 (2)	0.30916 (17)	0.74087 (18)	0.0219 (4)	
C7	0.2852 (2)	0.2073 (2)	0.7147 (2)	0.0215 (5)	

Experimenteller Teil

O7	0.37769 (19)	0.18682 (15)	0.61657 (16)	0.0264 (4)	
O8	0.27869 (19)	0.11883 (15)	0.80949 (16)	0.0260 (4)	
C9	0.1713 (3)	0.1399 (2)	0.9262 (2)	0.0306 (6)	
H9A	0.0668	0.1619	0.9148	0.037*	
H9B	0.1978	0.2067	0.9630	0.037*	
C10	0.1805 (3)	0.0234 (3)	1.0088 (3)	0.0379 (7)	
H10A	0.1089	0.0336	1.0897	0.057*	
H10B	0.1542	-0.0419	0.9712	0.057*	
H10C	0.2845	0.0027	1.0192	0.057*	
N11	0.2517 (2)	0.58721 (18)	0.37131 (18)	0.0268 (5)	
C12	0.1635 (3)	0.7074 (2)	0.3607 (2)	0.0245 (5)	
H12A	0.1888	0.7621	0.4127	0.029*	
H12B	0.0529	0.7004	0.3893	0.029*	
C13	0.2029 (3)	0.7578 (3)	0.2273 (3)	0.0371 (6)	
H13A	0.1713	0.7051	0.1770	0.045*	
H13B	0.1458	0.8395	0.2189	0.045*	
O14	0.3605 (2)	0.76573 (19)	0.1821 (2)	0.0447 (6)	
C15	0.4456 (3)	0.6479 (2)	0.1919 (2)	0.0333 (6)	
H15A	0.5558	0.6543	0.1587	0.040*	
H15B	0.4158	0.5935	0.1421	0.040*	
C16	0.4158 (3)	0.5939 (2)	0.3266 (2)	0.0290 (6)	
H16A	0.4731	0.5120	0.3325	0.035*	
H16B	0.4487	0.6459	0.3769	0.035*	
O101	0.08221 (19)	0.99015 (14)	0.65693 (16)	0.0260 (4)	
N102	0.1023 (2)	1.07693 (18)	0.55695 (19)	0.0280 (5)	
N103	0.2287 (3)	1.03367 (17)	0.48281 (18)	0.0278 (5)	
C104	0.2951 (3)	0.9251 (2)	0.5238 (2)	0.0255 (5)	
H104	0.3870	0.8796	0.4834	0.031*	
C105	0.1988 (3)	0.8959 (2)	0.6378 (2)	0.0215 (5)	
N106	0.1888 (2)	0.80727 (17)	0.72862 (18)	0.0220 (4)	
C107	0.2913 (3)	0.7071 (2)	0.7031 (2)	0.0205 (5)	
O107	0.38685 (18)	0.68744 (14)	0.60577 (15)	0.0245 (4)	
O108	0.28500 (19)	0.61798 (14)	0.79719 (15)	0.0248 (4)	
C109	0.1743 (3)	0.6367 (2)	0.9133 (2)	0.0304 (6)	
H10D	0.0702	0.6551	0.9005	0.036*	
H10E	0.1958	0.7051	0.9509	0.036*	
C110	0.1874 (3)	0.5211 (2)	0.9958 (2)	0.0332 (6)	
H11A	0.1139	0.5296	1.0761	0.050*	
H11B	0.1659	0.4542	0.9574	0.050*	
H11C	0.2909	0.5039	1.0076	0.050*	
N111	0.3108 (4)	1.1085 (3)	0.3786 (3)	0.0191 (6)*	0.502 (3)
C112	0.3772 (6)	1.0401 (4)	0.2699 (4)	0.0298 (11)*	0.502 (3)
H11D	0.2965	1.0051	0.2472	0.036*	0.502 (3)
H11E	0.4537	0.9729	0.2886	0.036*	0.502 (3)
C113	0.4515 (5)	1.1255 (5)	0.1650 (5)	0.0231 (10)*	0.502 (3)
H11F	0.5401	1.1513	0.1851	0.028*	0.502 (3)
H11G	0.4904	1.0816	0.0898	0.028*	0.502 (3)

Experimenteller Teil

O114	0.3531 (4)	1.2301 (3)	0.1386 (3)	0.0314 (6)*	0.502 (3)
C115	0.2930 (6)	1.2939 (4)	0.2423 (4)	0.0296 (11)*	0.502 (3)
H11H	0.2236	1.3656	0.2215	0.036*	0.502 (3)
H11I	0.3771	1.3234	0.2658	0.036*	0.502 (3)
C116	0.2067 (7)	1.2174 (4)	0.3509 (5)	0.0210 (13)*	0.502 (3)
H11J	0.1696	1.2646	0.4239	0.025*	0.502 (3)
H11K	0.1175	1.1926	0.3309	0.025*	0.502 (3)
N11B	0.2532 (4)	1.0896 (3)	0.3634 (3)	0.0191 (6)*	0.498 (3)
C12B	0.4204 (5)	1.0962 (4)	0.3242 (4)	0.0203 (9)*	0.498 (3)
H12C	0.4772	1.0138	0.3261	0.024*	0.498 (3)
H12D	0.4507	1.1434	0.3802	0.024*	0.498 (3)
C13B	0.4545 (6)	1.1582 (5)	0.1933 (5)	0.0291 (12)*	0.498 (3)
H13C	0.5652	1.1647	0.1638	0.035*	0.498 (3)
H13D	0.4274	1.1083	0.1378	0.035*	0.498 (3)
O14B	0.3716 (4)	1.2762 (3)	0.1875 (4)	0.0314 (6)*	0.498 (3)
C15B	0.2107 (6)	1.2663 (5)	0.2257 (5)	0.0299 (11)*	0.498 (3)
H15C	0.1846	1.2164	0.1697	0.036*	0.498 (3)
H15D	0.1531	1.3480	0.2189	0.036*	0.498 (3)
C16B	0.1632 (7)	1.2095 (5)	0.3575 (4)	0.0199 (12)*	0.498 (3)
H16C	0.1833	1.2607	0.4153	0.024*	0.498 (3)
H16D	0.0529	1.2011	0.3806	0.024*	0.498 (3)

Tabelle 56: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0228 (8)	0.0173 (8)	0.0275 (9)	0.0019 (6)	-0.0033 (6)	0.0018 (6)
N2	0.0251 (10)	0.0176 (9)	0.0263 (10)	0.0021 (8)	-0.0044 (8)	0.0002 (8)
N3	0.0219 (9)	0.0149 (9)	0.0206 (9)	0.0013 (7)	-0.0066 (7)	-0.0025 (7)
C4	0.0222 (11)	0.0135 (10)	0.0217 (11)	0.0010 (8)	-0.0065 (8)	-0.0011 (8)
C5	0.0188 (10)	0.0148 (10)	0.0268 (11)	-0.0002 (8)	-0.0080 (9)	-0.0025 (8)
N6	0.0212 (9)	0.0175 (9)	0.0262 (10)	-0.0034 (7)	-0.0059 (8)	0.0020 (7)
C7	0.0191 (10)	0.0164 (10)	0.0306 (12)	-0.0049 (8)	-0.0099 (9)	0.0025 (9)
O7	0.0251 (9)	0.0207 (8)	0.0288 (9)	0.0012 (6)	-0.0034 (7)	0.0023 (6)
O8	0.0271 (9)	0.0194 (8)	0.0298 (9)	-0.0030 (6)	-0.0077 (7)	0.0053 (7)
C9	0.0393 (14)	0.0229 (12)	0.0256 (12)	-0.0052 (10)	-0.0048 (10)	0.0066 (10)
C10	0.0438 (16)	0.0300 (14)	0.0366 (15)	-0.0053 (11)	-0.0120 (12)	0.0135 (11)
N11	0.0310 (11)	0.0220 (10)	0.0222 (10)	0.0036 (8)	-0.0037 (8)	0.0023 (7)
C12	0.0310 (12)	0.0187 (11)	0.0237 (11)	0.0035 (9)	-0.0104 (9)	-0.0021 (8)
C13	0.0357 (14)	0.0354 (14)	0.0360 (14)	0.0041 (11)	-0.0108 (11)	0.0054 (11)
O14	0.0343 (10)	0.0405 (11)	0.0485 (12)	-0.0007 (8)	-0.0065 (9)	0.0220 (9)
C15	0.0245 (12)	0.0361 (14)	0.0327 (14)	0.0000 (10)	-0.0042 (10)	0.0105 (11)
C16	0.0260 (12)	0.0307 (13)	0.0299 (13)	-0.0036 (10)	-0.0084 (10)	0.0017 (10)
O101	0.0263 (9)	0.0175 (8)	0.0295 (9)	0.0035 (6)	-0.0029 (7)	-0.0005 (6)
N102	0.0329 (11)	0.0183 (10)	0.0289 (11)	0.0050 (8)	-0.0057 (9)	-0.0020 (8)
N103	0.0435 (12)	0.0151 (9)	0.0203 (10)	0.0071 (8)	-0.0049 (9)	-0.0043 (7)
C104	0.0355 (13)	0.0132 (10)	0.0231 (11)	0.0054 (9)	-0.0041 (10)	-0.0018 (8)
C105	0.0248 (11)	0.0148 (10)	0.0246 (11)	0.0015 (8)	-0.0061 (9)	-0.0051 (8)
N106	0.0232 (10)	0.0160 (9)	0.0242 (10)	-0.0014 (7)	-0.0018 (8)	-0.0013 (7)

Experimenteller Teil

C107	0.0219 (11)	0.0156 (10)	0.0236 (11)	-0.0036 (8)	-0.0052 (9)	-0.0007 (8)
O107	0.0256 (8)	0.0194 (8)	0.0230 (8)	0.0017 (6)	-0.0001 (7)	0.0004 (6)
O108	0.0289 (9)	0.0181 (8)	0.0228 (8)	-0.0006 (6)	-0.0015 (7)	0.0013 (6)
C109	0.0408 (14)	0.0212 (12)	0.0215 (12)	-0.0027 (10)	0.0034 (10)	0.0010 (9)
C110	0.0442 (15)	0.0252 (13)	0.0252 (13)	-0.0029 (11)	-0.0038 (11)	0.0043 (10)

Tabelle 57: Geometrische Parameter (Å, °).

O1—N2	1.379 (2)	C105—N106	1.325 (3)
O1—C5	1.380 (3)	N106—C107	1.359 (3)
N2—N3	1.301 (3)	C107—O107	1.229 (3)
N3—C4	1.354 (3)	C107—O108	1.354 (3)
N3—N11	1.392 (3)	O108—C109	1.444 (3)
C4—C5	1.384 (3)	C109—C110	1.502 (3)
C4—H4	0.9500	C109—H10D	0.9900
C5—N6	1.321 (3)	C109—H10E	0.9900
N6—C7	1.363 (3)	C110—H11A	0.9800
C7—O7	1.225 (3)	C110—H11B	0.9800
C7—O8	1.355 (3)	C110—H11C	0.9800
O8—C9	1.440 (3)	N111—C112	1.471 (6)
C9—C10	1.506 (3)	N111—C116	1.483 (6)
C9—H9A	0.9900	C112—C113	1.501 (6)
C9—H9B	0.9900	C112—H11D	0.9900
C10—H10A	0.9800	C112—H11E	0.9900
C10—H10B	0.9800	C113—O114	1.416 (5)
C10—H10C	0.9800	C113—H11F	0.9900
N11—C16	1.463 (3)	C113—H11G	0.9900
N11—C12	1.470 (3)	O114—C115	1.391 (6)
C12—C13	1.503 (3)	C115—C116	1.509 (7)
C12—H12A	0.9900	C115—H11H	0.9900
C12—H12B	0.9900	C115—H11I	0.9900
C13—O14	1.410 (3)	C116—H11J	0.9900
C13—H13A	0.9900	C116—H11K	0.9900
C13—H13B	0.9900	N11B—C16B	1.469 (6)
O14—C15	1.435 (3)	N11B—C12B	1.487 (5)
C15—C16	1.527 (3)	C12B—C13B	1.519 (6)
C15—H15A	0.9900	C12B—H12C	0.9900
C15—H15B	0.9900	C12B—H12D	0.9900
C16—H16A	0.9900	C13B—O14B	1.424 (6)
C16—H16B	0.9900	C13B—H13C	0.9900
O101—C105	1.378 (3)	C13B—H13D	0.9900
O101—N102	1.381 (3)	O14B—C15B	1.439 (6)
N102—N103	1.302 (3)	C15B—C16B	1.514 (6)
N103—C104	1.357 (3)	C15B—H15C	0.9900
N103—N11B	1.384 (4)	C15B—H15D	0.9900
N103—N111	1.453 (4)	C16B—H16C	0.9900
C104—C105	1.382 (3)	C16B—H16D	0.9900
C104—H104	0.9500		

Experimenteller Teil

N2—O1—C5	110.50 (17)	O107—C107—N106	128.2 (2)
N3—N2—O1	103.29 (16)	O108—C107—N106	115.13 (19)
N2—N3—C4	115.72 (19)	C107—O108—C109	118.76 (18)
N2—N3—N11	117.95 (18)	O108—C109—C110	106.6 (2)
C4—N3—N11	125.96 (19)	O108—C109—H10D	110.4
N3—C4—C5	104.32 (19)	C110—C109—H10D	110.4
N3—C4—H4	127.8	O108—C109—H10E	110.4
C5—C4—H4	127.8	C110—C109—H10E	110.4
N6—C5—O1	114.7 (2)	H10D—C109—H10E	108.6
N6—C5—C4	139.1 (2)	C109—C110—H11A	109.5
O1—C5—C4	106.16 (18)	C109—C110—H11B	109.5
C5—N6—C7	115.0 (2)	H11A—C110—H11B	109.5
O7—C7—O8	117.2 (2)	C109—C110—H11C	109.5
O7—C7—N6	127.8 (2)	H11A—C110—H11C	109.5
O8—C7—N6	115.0 (2)	H11B—C110—H11C	109.5
C7—O8—C9	118.70 (18)	N103—N111—C112	111.7 (3)
O8—C9—C10	106.7 (2)	N103—N111—C116	109.1 (3)
O8—C9—H9A	110.4	C112—N111—C116	111.9 (4)
C10—C9—H9A	110.4	N111—C112—C113	108.2 (4)
O8—C9—H9B	110.4	N111—C112—H11D	110.1
C10—C9—H9B	110.4	C113—C112—H11D	110.1
H9A—C9—H9B	108.6	N111—C112—H11E	110.1
C9—C10—H10A	109.5	C113—C112—H11E	110.1
C9—C10—H10B	109.5	H11D—C112—H11E	108.4
H10A—C10—H10B	109.5	O114—C113—C112	113.9 (4)
C9—C10—H10C	109.5	O114—C113—H11F	108.8
H10A—C10—H10C	109.5	C112—C113—H11F	108.8
H10B—C10—H10C	109.5	O114—C113—H11G	108.8
N3—N11—C16	111.92 (18)	C112—C113—H11G	108.8
N3—N11—C12	112.13 (18)	H11F—C113—H11G	107.7
C16—N11—C12	111.44 (19)	C115—O114—C113	111.0 (4)
N11—C12—C13	108.3 (2)	O114—C115—C116	112.3 (4)
N11—C12—H12A	110.0	O114—C115—H11H	109.1
C13—C12—H12A	110.0	C116—C115—H11H	109.1
N11—C12—H12B	110.0	O114—C115—H11I	109.1
C13—C12—H12B	110.0	C116—C115—H11I	109.1
H12A—C12—H12B	108.4	H11H—C115—H11I	107.9
O14—C13—C12	111.7 (2)	N111—C116—C115	108.6 (4)
O14—C13—H13A	109.3	N111—C116—H11J	110.0
C12—C13—H13A	109.3	C115—C116—H11J	110.0
O14—C13—H13B	109.3	N111—C116—H11K	110.0
C12—C13—H13B	109.3	C115—C116—H11K	110.0
H13A—C13—H13B	107.9	H11J—C116—H11K	108.4
C13—O14—C15	110.2 (2)	N103—N11B—C16B	112.1 (3)
O14—C15—C16	110.7 (2)	N103—N11B—C12B	104.3 (3)
O14—C15—H15A	109.5	C16B—N11B—C12B	112.6 (4)

Experimenteller Teil

C16—C15—H15A	109.5	N11B—C12B—C13B	106.9 (4)
O14—C15—H15B	109.5	N11B—C12B—H12C	110.4
C16—C15—H15B	109.5	C13B—C12B—H12C	110.4
H15A—C15—H15B	108.1	N11B—C12B—H12D	110.4
N11—C16—C15	107.24 (19)	C13B—C12B—H12D	110.4
N11—C16—H16A	110.3	H12C—C12B—H12D	108.6
C15—C16—H16A	110.3	O14B—C13B—C12B	111.5 (4)
N11—C16—H16B	110.3	O14B—C13B—H13C	109.3
C15—C16—H16B	110.3	C12B—C13B—H13C	109.3
H16A—C16—H16B	108.5	O14B—C13B—H13D	109.3
C105—O101—N102	110.40 (17)	C12B—C13B—H13D	109.3
N103—N102—O101	103.39 (17)	H13C—C13B—H13D	108.0
N102—N103—C104	115.5 (2)	C13B—O14B—C15B	109.3 (4)
N102—N103—N11B	113.7 (2)	O14B—C15B—C16B	111.9 (4)
C104—N103—N11B	128.6 (2)	O14B—C15B—H15C	109.2
N102—N103—N111	121.6 (2)	C16B—C15B—H15C	109.2
C104—N103—N111	121.4 (2)	O14B—C15B—H15D	109.2
N103—C104—C105	104.3 (2)	C16B—C15B—H15D	109.2
N103—C104—H104	127.8	H15C—C15B—H15D	107.9
C105—C104—H104	127.8	N11B—C16B—C15B	107.2 (4)
N106—C105—O101	114.9 (2)	N11B—C16B—H16C	110.3
N106—C105—C104	138.8 (2)	C15B—C16B—H16C	110.3
O101—C105—C104	106.38 (19)	N11B—C16B—H16D	110.3
C105—N106—C107	114.94 (19)	C15B—C16B—H16D	110.3
O107—C107—O108	116.7 (2)	H16C—C16B—H16D	108.5
C5—O1—N2—N3	0.7 (2)	N102—O101—C105—N106	-179.43 (18)
O1—N2—N3—C4	-0.9 (2)	N102—O101—C105—C104	0.8 (3)
O1—N2—N3—N11	172.59 (17)	N103—C104—C105—N106	179.7 (3)
N2—N3—C4—C5	0.8 (3)	N103—C104—C105—O101	-0.5 (3)
N11—N3—C4—C5	-172.1 (2)	O101—C105—N106—C107	171.37 (19)
N2—O1—C5—N6	-179.19 (17)	C104—C105—N106—C107	-8.9 (4)
N2—O1—C5—C4	-0.2 (2)	C105—N106—C107—O107	-2.9 (4)
N3—C4—C5—N6	178.3 (3)	C105—N106—C107—O108	177.74 (18)
N3—C4—C5—O1	-0.3 (2)	O107—C107—O108—C109	-179.9 (2)
O1—C5—N6—C7	171.07 (18)	N106—C107—O108—C109	-0.4 (3)
C4—C5—N6—C7	-7.4 (4)	C107—O108—C109—C110	176.4 (2)
C5—N6—C7—O7	-1.3 (3)	N102—N103—N111—C112	-142.2 (3)
C5—N6—C7—O8	179.39 (18)	C104—N103—N111—C112	52.5 (4)
O7—C7—O8—C9	180.0 (2)	N102—N103—N111—C116	-18.0 (5)
N6—C7—O8—C9	-0.7 (3)	C104—N103—N111—C116	176.7 (3)
C7—O8—C9—C10	175.2 (2)	N103—N111—C112—C113	176.7 (3)
N2—N3—N11—C16	138.0 (2)	C116—N111—C112—C113	54.1 (5)
C4—N3—N11—C16	-49.3 (3)	N111—C112—C113—O114	-54.7 (6)
N2—N3—N11—C12	11.9 (3)	C112—C113—O114—C115	57.4 (6)
C4—N3—N11—C12	-175.4 (2)	C113—O114—C115—C116	-57.9 (5)
N3—N11—C12—C13	-175.5 (2)	N103—N111—C116—C115	-179.7 (3)

Experimenteller Teil

C16—N11—C12—C13	58.2 (3)	C112—N111—C116—C115	-55.7 (5)
N11—C12—C13—O14	-57.9 (3)	O114—C115—C116—N111	57.1 (6)
C12—C13—O14—C15	59.7 (3)	N102—N103—N11B—C16B	20.2 (5)
C13—O14—C15—C16	-60.1 (3)	C104—N103—N11B—C16B	-177.7 (4)
N3—N11—C16—C15	175.0 (2)	N102—N103—N11B—C12B	142.3 (3)
C12—N11—C16—C15	-58.5 (3)	C104—N103—N11B—C12B	-55.6 (4)
O14—C15—C16—N11	58.8 (3)	N103—N11B—C12B—C13B	-179.5 (4)
C105—O101—N102—N103	-0.7 (2)	C16B—N11B—C12B—C13B	-57.7 (5)
O101—N102—N103—C104	0.3 (3)	N11B—C12B—C13B—O14B	58.8 (5)
O101—N102—N103—N11B	164.9 (2)	C12B—C13B—O14B—C15B	-61.2 (5)
O101—N102—N103—N111	-165.8 (3)	C13B—O14B—C15B—C16B	60.9 (5)
N102—N103—C104—C105	0.1 (3)	N103—N11B—C16B—C15B	174.6 (4)
N11B—N103—C104—C105	-161.7 (3)	C12B—N11B—C16B—C15B	57.4 (5)
N111—N103—C104—C105	166.3 (3)	O14B—C15B—C16B—N11B	-58.0 (6)

Tabelle 58: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C4—H4 \cdots O107 ⁱ	0.95	2.24	3.157 (3)	163
C16—H16A \cdots O107 ⁱ	0.99	2.52	3.489 (3)	168
C16—H16A \cdots O108 ⁱ	0.99	2.65	3.458 (3)	139
C16—H16B \cdots O7 ⁱ	0.99	2.65	3.533 (3)	148
C16—H16B \cdots O107	0.99	2.58	3.373 (3)	138
C104—H104 \cdots O7 ⁱ	0.95	2.22	3.149 (3)	167
C112—H11E \cdots O7 ⁱ	0.99	2.51	3.479 (5)	168
C112—H11E \cdots O8 ⁱ	0.99	2.53	3.336 (5)	139
C12B—H12C \cdots O7 ⁱ	0.99	2.53	3.502 (5)	166
C12B—H12D \cdots O7 ⁱⁱ	0.99	2.66	3.477 (5)	140
C12B—H12D \cdots O107 ⁱⁱⁱ	0.99	2.62	3.485 (5)	146

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+1$.

4.8.6 *N*6-Benzoyl-4-brom-*N*6-(*o*-methoxyphenyl)-sydnnonimine (**69**)

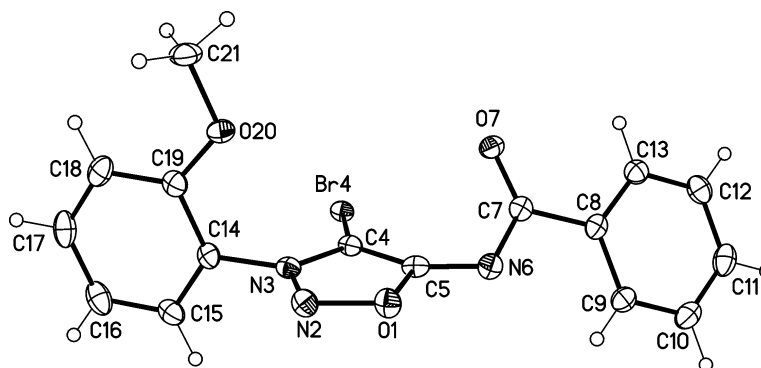


Tabelle 59: Kristalldaten.

$C_{16}H_{12}BrN_3O_3$	$F(000) = 752$
$M_r = 374.20$	$D_x = 1.630 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$ (no. 14)	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$a = 6.2319 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9898 reflections
$b = 22.0939 (11) \text{ \AA}$	$\theta = 4.0\text{--}72.0^\circ$
$c = 11.1383 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 3.85 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 96.068 (1)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 1525.01 (13) \text{ \AA}^3$	Blocks, colourless
$Z = 4$	$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$

Tabelle 60: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	2996 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	2949 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.027$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.1^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4.0^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -7 \rightarrow 7$
$T_{\text{min}} = 0.515$, $T_{\text{max}} = 0.662$	$k = -24 \rightarrow 27$
14119 measured reflections	$l = -13 \rightarrow 13$

Tabelle 61: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.025$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.061$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 2.1627P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.19$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$
2996 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.33 \text{ e \AA}^{-3}$
210 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.31 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00090 (9)

Experimenteller Teil

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 9+1 runs, 1569 frames, 8/10/12/16 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 62: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.6054 (2)	0.38774 (7)	0.30256 (13)	0.0202 (3)
N2	0.5031 (3)	0.43718 (8)	0.34590 (15)	0.0193 (4)
N3	0.5590 (3)	0.48188 (8)	0.27885 (15)	0.0158 (3)
C4	0.6908 (3)	0.46589 (9)	0.19545 (17)	0.0154 (4)
Br4	0.76609 (3)	0.51810 (2)	0.07734 (2)	0.01586 (8)
C5	0.7247 (3)	0.40387 (9)	0.20972 (17)	0.0167 (4)
N6	0.8214 (3)	0.36016 (8)	0.15728 (16)	0.0187 (4)
C7	1.0094 (3)	0.37171 (9)	0.10852 (18)	0.0164 (4)
O7	1.1296 (2)	0.41553 (7)	0.13326 (13)	0.0203 (3)
C8	1.0675 (3)	0.32421 (9)	0.02148 (18)	0.0168 (4)
C9	0.9166 (4)	0.28121 (9)	-0.02365 (19)	0.0203 (4)
H9	0.7794	0.2797	0.0061	0.024*
C10	0.9650 (4)	0.24049 (10)	-0.1117 (2)	0.0253 (5)
H10	0.8607	0.2116	-0.1427	0.030*
C11	1.1659 (4)	0.24213 (11)	-0.1545 (2)	0.0270 (5)
H11	1.1988	0.2146	-0.2155	0.032*
C12	1.3190 (4)	0.28395 (11)	-0.1082 (2)	0.0240 (5)
H12	1.4573	0.2846	-0.1368	0.029*
C13	1.2707 (4)	0.32482 (10)	-0.02033 (19)	0.0203 (4)
H13	1.3762	0.3532	0.0114	0.024*
C14	0.4832 (3)	0.54213 (9)	0.30233 (17)	0.0168 (4)
C15	0.2861 (4)	0.56094 (11)	0.24821 (19)	0.0217 (4)
H15	0.1965	0.5343	0.1983	0.026*
C16	0.2210 (4)	0.61984 (11)	0.2682 (2)	0.0273 (5)
H16	0.0856	0.6341	0.2320	0.033*
C17	0.3555 (4)	0.65762 (11)	0.3414 (2)	0.0272 (5)
H17	0.3112	0.6981	0.3539	0.033*
C18	0.5531 (4)	0.63804 (10)	0.39717 (19)	0.0239 (5)
H18	0.6418	0.6646	0.4478	0.029*
C19	0.6199 (3)	0.57912 (10)	0.37803 (18)	0.0189 (4)
O20	0.8071 (2)	0.55300 (7)	0.42502 (14)	0.0245 (3)
C21	0.9452 (4)	0.58704 (12)	0.5122 (2)	0.0277 (5)
H21A	0.9838	0.6255	0.4764	0.042*

Experimenteller Teil

H21B	1.0765	0.5638	0.5364	0.042*
H21C	0.8692	0.5950	0.5833	0.042*

Tabelle 63: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0235 (8)	0.0217 (8)	0.0167 (7)	0.0003 (6)	0.0079 (6)	0.0021 (6)
N2	0.0204 (9)	0.0229 (9)	0.0154 (8)	0.0002 (7)	0.0057 (7)	0.0009 (7)
N3	0.0144 (8)	0.0205 (9)	0.0122 (8)	-0.0015 (7)	0.0006 (6)	-0.0002 (6)
C4	0.0138 (9)	0.0208 (10)	0.0117 (9)	-0.0017 (8)	0.0017 (7)	-0.0007 (8)
Br4	0.01508 (12)	0.01884 (13)	0.01387 (12)	-0.00178 (8)	0.00256 (7)	0.00207 (7)
C5	0.0165 (10)	0.0218 (10)	0.0116 (9)	-0.0041 (8)	0.0009 (8)	0.0013 (8)
N6	0.0213 (9)	0.0179 (9)	0.0176 (9)	-0.0009 (7)	0.0045 (7)	0.0013 (7)
C7	0.0201 (10)	0.0165 (10)	0.0122 (9)	0.0012 (8)	-0.0002 (8)	0.0032 (7)
O7	0.0192 (7)	0.0200 (7)	0.0215 (7)	-0.0028 (6)	0.0016 (6)	-0.0034 (6)
C8	0.0222 (11)	0.0142 (9)	0.0137 (9)	0.0014 (8)	0.0000 (8)	0.0033 (7)
C9	0.0229 (11)	0.0175 (10)	0.0204 (10)	-0.0016 (8)	0.0026 (9)	0.0023 (8)
C10	0.0308 (13)	0.0196 (11)	0.0246 (11)	-0.0025 (9)	-0.0016 (9)	-0.0024 (9)
C11	0.0381 (14)	0.0226 (11)	0.0202 (11)	0.0060 (10)	0.0018 (10)	-0.0044 (9)
C12	0.0226 (11)	0.0287 (12)	0.0217 (11)	0.0044 (9)	0.0073 (9)	0.0006 (9)
C13	0.0207 (11)	0.0203 (10)	0.0196 (10)	-0.0002 (8)	0.0016 (8)	0.0001 (8)
C14	0.0187 (10)	0.0209 (10)	0.0115 (9)	0.0018 (8)	0.0041 (8)	0.0000 (8)
C15	0.0170 (10)	0.0326 (12)	0.0155 (10)	0.0018 (9)	0.0018 (8)	-0.0013 (9)
C16	0.0266 (12)	0.0371 (13)	0.0188 (11)	0.0117 (10)	0.0043 (9)	0.0031 (9)
C17	0.0376 (14)	0.0259 (12)	0.0199 (11)	0.0097 (10)	0.0114 (10)	0.0014 (9)
C18	0.0325 (13)	0.0234 (11)	0.0164 (10)	-0.0016 (9)	0.0056 (9)	-0.0038 (8)
C19	0.0192 (10)	0.0253 (11)	0.0129 (9)	0.0005 (8)	0.0044 (8)	-0.0001 (8)
O20	0.0188 (8)	0.0284 (8)	0.0246 (8)	0.0005 (6)	-0.0058 (6)	-0.0080 (6)
C21	0.0197 (11)	0.0380 (13)	0.0246 (12)	-0.0069 (10)	-0.0020 (9)	-0.0091 (10)

Tabelle 64: Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$).

O1—N2	1.377 (2)	C12—C13	1.388 (3)
O1—C5	1.383 (2)	C12—H12	0.9500
N2—N3	1.308 (2)	C13—H13	0.9500
N3—C4	1.350 (3)	C14—C15	1.374 (3)
N3—C14	1.446 (3)	C14—C19	1.397 (3)
C4—C5	1.393 (3)	C15—C16	1.388 (3)
C4—Br4	1.847 (2)	C15—H15	0.9500
C5—N6	1.308 (3)	C16—C17	1.386 (4)
N6—C7	1.366 (3)	C16—H16	0.9500
C7—O7	1.237 (3)	C17—C18	1.388 (3)
C7—C8	1.499 (3)	C17—H17	0.9500
C8—C9	1.393 (3)	C18—C19	1.390 (3)
C8—C13	1.395 (3)	C18—H18	0.9500
C9—C10	1.388 (3)	C19—O20	1.356 (3)
C9—H9	0.9500	O20—C21	1.440 (3)
C10—C11	1.386 (4)	C21—H21A	0.9800
C10—H10	0.9500	C21—H21B	0.9800

Experimenteller Teil

C11—C12	1.388 (3)	C21—H21C	0.9800
C11—H11	0.9500		
N2—O1—C5	111.28 (15)	C13—C12—H12	119.9
N3—N2—O1	103.76 (15)	C12—C13—C8	120.1 (2)
N2—N3—C4	114.42 (17)	C12—C13—H13	120.0
N2—N3—C14	118.71 (16)	C8—C13—H13	120.0
C4—N3—C14	126.84 (17)	C15—C14—C19	123.2 (2)
N3—C4—C5	105.95 (17)	C15—C14—N3	119.55 (19)
N3—C4—Br4	123.04 (15)	C19—C14—N3	117.25 (18)
C5—C4—Br4	130.45 (15)	C14—C15—C16	118.4 (2)
N6—C5—O1	116.95 (18)	C14—C15—H15	120.8
N6—C5—C4	138.30 (19)	C16—C15—H15	120.8
O1—C5—C4	104.59 (17)	C17—C16—C15	119.4 (2)
C5—N6—C7	119.64 (18)	C17—C16—H16	120.3
O7—C7—N6	125.59 (19)	C15—C16—H16	120.3
O7—C7—C8	120.67 (19)	C16—C17—C18	121.9 (2)
N6—C7—C8	113.71 (18)	C16—C17—H17	119.1
C9—C8—C13	119.23 (19)	C18—C17—H17	119.1
C9—C8—C7	120.75 (19)	C17—C18—C19	119.3 (2)
C13—C8—C7	119.93 (19)	C17—C18—H18	120.4
C10—C9—C8	120.6 (2)	C19—C18—H18	120.4
C10—C9—H9	119.7	O20—C19—C18	126.8 (2)
C8—C9—H9	119.7	O20—C19—C14	115.38 (19)
C11—C10—C9	119.9 (2)	C18—C19—C14	117.9 (2)
C11—C10—H10	120.1	C19—O20—C21	117.82 (18)
C9—C10—H10	120.1	O20—C21—H21A	109.5
C10—C11—C12	120.0 (2)	O20—C21—H21B	109.5
C10—C11—H11	120.0	H21A—C21—H21B	109.5
C12—C11—H11	120.0	O20—C21—H21C	109.5
C11—C12—C13	120.2 (2)	H21A—C21—H21C	109.5
C11—C12—H12	119.9	H21B—C21—H21C	109.5
C5—O1—N2—N3	0.7 (2)	C8—C9—C10—C11	0.6 (3)
O1—N2—N3—C4	-0.4 (2)	C9—C10—C11—C12	0.8 (4)
O1—N2—N3—C14	-178.38 (16)	C10—C11—C12—C13	-0.9 (4)
N2—N3—C4—C5	0.0 (2)	C11—C12—C13—C8	-0.3 (3)
C14—N3—C4—C5	177.77 (18)	C9—C8—C13—C12	1.7 (3)
N2—N3—C4—Br4	172.18 (14)	C7—C8—C13—C12	-174.81 (19)
C14—N3—C4—Br4	-10.0 (3)	N2—N3—C14—C15	-87.2 (2)
N2—O1—C5—N6	-176.91 (17)	C4—N3—C14—C15	95.1 (3)
N2—O1—C5—C4	-0.7 (2)	N2—N3—C14—C19	94.4 (2)
N3—C4—C5—N6	175.4 (2)	C4—N3—C14—C19	-83.3 (2)
Br4—C4—C5—N6	4.0 (4)	C19—C14—C15—C16	1.0 (3)
N3—C4—C5—O1	0.4 (2)	N3—C14—C15—C16	-177.34 (19)
Br4—C4—C5—O1	-170.98 (15)	C14—C15—C16—C17	0.0 (3)
O1—C5—N6—C7	-150.25 (18)	C15—C16—C17—C18	-0.9 (3)

Experimenteller Teil

C4—C5—N6—C7	35.2 (4)	C16—C17—C18—C19	0.8 (3)
C5—N6—C7—O7	19.0 (3)	C17—C18—C19—O20	179.8 (2)
C5—N6—C7—C8	-162.97 (18)	C17—C18—C19—C14	0.2 (3)
O7—C7—C8—C9	-168.07 (19)	C15—C14—C19—O20	179.17 (19)
N6—C7—C8—C9	13.8 (3)	N3—C14—C19—O20	-2.4 (3)
O7—C7—C8—C13	8.4 (3)	C15—C14—C19—C18	-1.2 (3)
N6—C7—C8—C13	-169.72 (19)	N3—C14—C19—C18	177.25 (18)
C13—C8—C9—C10	-1.9 (3)	C18—C19—O20—C21	5.9 (3)
C7—C8—C9—C10	174.6 (2)	C14—C19—O20—C21	-174.45 (19)

Tabelle 65: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D\cdots H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C15—H15 \cdots Br4 ⁱ	0.95	2.89	3.704 (2)	144
C21—H21C \cdots N2 ⁱⁱ	0.98	2.63	3.394 (3)	135

Symmetry codes: (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

4.8.7 *trans*-Brom-(*N*6-benzoyl-*N*3-(*p*-bromphenyl)-sydnonimin-4-yl)-*bis*(triphenylphosphin)-palladium(II) (**74**)

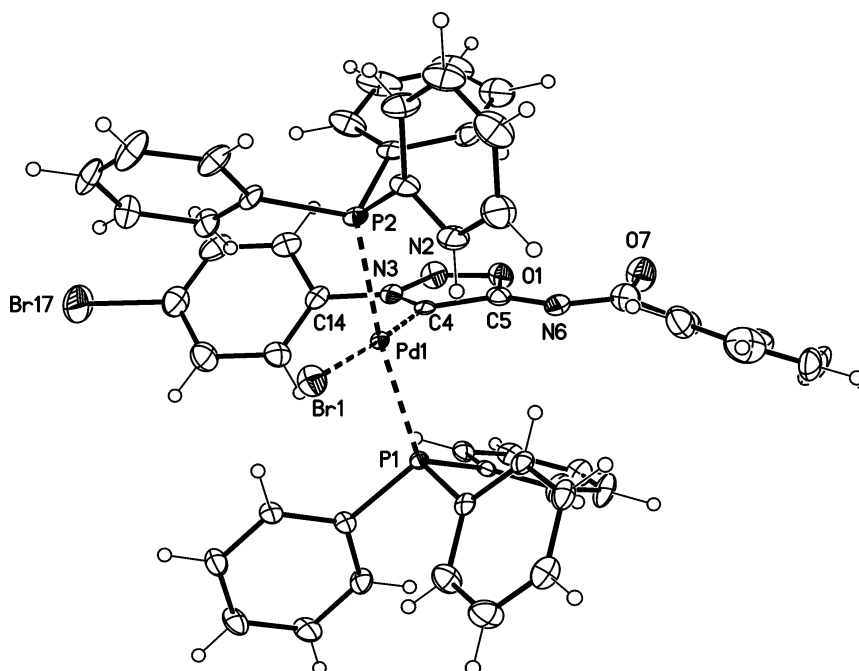


Tabelle 66: Kristalldaten.

$C_{51}H_{39}Br_2N_3O_2P_2Pd$	$F(000) = 2112$
$M_r = 1054.01$	$D_x = 1.534 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$ (no. 14)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
$a = 17.3974 (8) \text{ Å}$	Cell parameters from 9916 reflections

Experimenteller Teil

$b = 12.7673 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 4.8\text{--}55.0^\circ$
$c = 21.3953 (10) \text{ \AA}$	$\mu = 2.27 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106.234 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 4562.8 (4) \text{ \AA}^3$	Plates, yellow
$Z = 4$	$0.16 \times 0.06 \times 0.02 \text{ mm}$

Tabelle 67: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	10403 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	7173 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.076$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -22 \rightarrow 22$
$T_{\text{min}} = 0.783$, $T_{\text{max}} = 0.942$	$k = -16 \rightarrow 16$
41250 measured reflections	$l = -27 \rightarrow 27$

Tabelle 68: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.060$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.147$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0573P)^2 + 23.4422P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.02$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
10403 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 1.28 \text{ e \AA}^{-3}$
551 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -2.17 \text{ e \AA}^{-3}$
6 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00135 (15)

Berechnungsdetails

Data collection: Apex3; cell refinement: Apex3; data reduction: Saint; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 2+1 runs, 447 frames, 140 sec./frame, small weak scattering but strong absorbing plates
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 69: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Pd1	0.54551 (2)	0.26030 (3)	0.26234 (2)	0.00997 (11)
Br1	0.69008 (3)	0.24813 (4)	0.31241 (3)	0.02547 (15)
P1	0.56173 (7)	0.24425 (9)	0.15817 (6)	0.0111 (2)
P2	0.53194 (8)	0.30130 (10)	0.36420 (6)	0.0142 (3)

Experimenteller Teil

O1	0.3021 (2)	0.3151 (3)	0.17642 (18)	0.0231 (8)
N2	0.2970 (3)	0.2116 (4)	0.1938 (2)	0.0224 (10)
N3	0.3739 (2)	0.1864 (3)	0.22262 (19)	0.0152 (9)
C4	0.4273 (3)	0.2638 (4)	0.2250 (2)	0.0126 (9)
C5	0.3807 (3)	0.3484 (4)	0.1941 (2)	0.0179 (11)
N6	0.4073 (3)	0.4430 (4)	0.1828 (2)	0.0245 (10)
C7	0.3578 (3)	0.5152 (5)	0.1484 (3)	0.0269 (13)
O7	0.2837 (3)	0.5111 (3)	0.1303 (2)	0.0348 (10)
C8	0.4009 (4)	0.6085 (4)	0.1316 (3)	0.0285 (13)
C9	0.4754 (4)	0.6404 (4)	0.1690 (3)	0.0323 (14)
H9	0.5025	0.6013	0.2065	0.039*
C10	0.5111 (4)	0.7300 (5)	0.1518 (4)	0.0430 (17)
H10	0.5630	0.7519	0.1763	0.052*
C11	0.4699 (4)	0.7833 (4)	0.1001 (3)	0.0295 (14)
H11	0.4927	0.8464	0.0898	0.035*
C12	0.3986 (5)	0.7545 (6)	0.0613 (4)	0.055 (2)
H12	0.3733	0.7947	0.0238	0.066*
C13	0.3620 (4)	0.6659 (6)	0.0763 (3)	0.0422 (17)
H13	0.3113	0.6443	0.0495	0.051*
C14	0.3891 (3)	0.0821 (4)	0.2471 (2)	0.0168 (11)
C15	0.4519 (3)	0.0264 (4)	0.2355 (3)	0.0227 (11)
H15	0.4828	0.0562	0.2098	0.027*
C16	0.4697 (4)	-0.0738 (4)	0.2619 (3)	0.0310 (14)
H16	0.5131	-0.1129	0.2550	0.037*
C17	0.4223 (4)	-0.1148 (4)	0.2987 (3)	0.0313 (14)
Br17	0.44872 (6)	-0.24902 (5)	0.33649 (4)	0.0575 (2)
C18	0.3595 (4)	-0.0606 (5)	0.3092 (3)	0.0299 (14)
H18	0.3276	-0.0910	0.3339	0.036*
C19	0.3424 (3)	0.0393 (4)	0.2835 (3)	0.0230 (12)
H19	0.2991	0.0780	0.2907	0.028*
C20	0.4750 (3)	0.2730 (4)	0.0901 (2)	0.0125 (9)
C21	0.4092 (3)	0.2046 (4)	0.0778 (2)	0.0171 (11)
H21	0.4116	0.1435	0.1036	0.021*
C22	0.3402 (3)	0.2264 (4)	0.0275 (2)	0.0216 (11)
H22	0.2959	0.1797	0.0192	0.026*
C23	0.3359 (3)	0.3146 (4)	-0.0098 (3)	0.0253 (12)
H23	0.2887	0.3296	-0.0436	0.030*
C24	0.4007 (4)	0.3815 (5)	0.0019 (3)	0.0306 (14)
H24	0.3979	0.4423	-0.0243	0.037*
C25	0.4700 (3)	0.3612 (4)	0.0515 (3)	0.0250 (12)
H25	0.5141	0.4080	0.0590	0.030*
C26	0.5945 (3)	0.1161 (4)	0.1385 (2)	0.0136 (10)
C27	0.5795 (3)	0.0840 (4)	0.0741 (2)	0.0200 (11)
H27	0.5480	0.1266	0.0402	0.024*
C28	0.6100 (3)	-0.0096 (4)	0.0592 (3)	0.0241 (12)
H28	0.6001	-0.0309	0.0151	0.029*
C29	0.6553 (3)	-0.0724 (4)	0.1089 (3)	0.0239 (12)

Experimenteller Teil

H29	0.6773	-0.1362	0.0988	0.029*
C30	0.6684 (3)	-0.0422 (4)	0.1731 (3)	0.0218 (12)
H30	0.6979	-0.0863	0.2072	0.026*
C31	0.6388 (3)	0.0517 (4)	0.1877 (2)	0.0155 (10)
H31	0.6487	0.0726	0.2318	0.019*
C32	0.6383 (3)	0.3349 (4)	0.1493 (2)	0.0128 (10)
C33	0.7006 (3)	0.3055 (4)	0.1239 (3)	0.0247 (12)
H33	0.7040	0.2353	0.1102	0.030*
C34	0.7580 (4)	0.3786 (4)	0.1183 (3)	0.0290 (13)
H34	0.8002	0.3579	0.1009	0.035*
C35	0.7536 (3)	0.4803 (4)	0.1379 (3)	0.0231 (12)
H35	0.7928	0.5299	0.1341	0.028*
C36	0.6914 (3)	0.5106 (4)	0.1634 (2)	0.0214 (12)
H36	0.6882	0.5809	0.1770	0.026*
C37	0.6346 (3)	0.4384 (4)	0.1689 (2)	0.0170 (11)
H37	0.5925	0.4596	0.1863	0.020*
C38	0.5713 (3)	0.1975 (4)	0.4236 (2)	0.0171 (10)
C39	0.5463 (3)	0.0961 (4)	0.4058 (3)	0.0241 (12)
H39	0.5097	0.0833	0.3644	0.029*
C40	0.5745 (4)	0.0126 (5)	0.4482 (3)	0.0302 (14)
H40	0.5557	-0.0566	0.4366	0.036*
C41	0.6299 (4)	0.0318 (5)	0.5068 (3)	0.0318 (14)
H41	0.6502	-0.0245	0.5357	0.038*
C42	0.6560 (4)	0.1322 (5)	0.5238 (3)	0.0351 (15)
H42	0.6947	0.1446	0.5643	0.042*
C43	0.6266 (3)	0.2152 (5)	0.4828 (3)	0.0257 (13)
H43	0.6445	0.2844	0.4954	0.031*
C44	0.5816 (3)	0.4233 (4)	0.3954 (2)	0.0189 (11)
C45	0.5760 (4)	0.4642 (5)	0.4549 (3)	0.0289 (13)
H45	0.5478	0.4265	0.4799	0.035*
C46	0.6113 (4)	0.5592 (5)	0.4773 (3)	0.0331 (14)
H46	0.6078	0.5859	0.5178	0.040*
C47	0.6514 (4)	0.6150 (5)	0.4415 (3)	0.0361 (15)
H47	0.6755	0.6802	0.4571	0.043*
C48	0.6567 (4)	0.5762 (4)	0.3823 (3)	0.0340 (15)
H48	0.6841	0.6153	0.3574	0.041*
C49	0.6222 (4)	0.4806 (4)	0.3592 (3)	0.0246 (12)
H49	0.6263	0.4543	0.3187	0.029*
C50	0.4294 (3)	0.3264 (4)	0.3671 (2)	0.0192 (11)
C51	0.3953 (3)	0.4227 (5)	0.3451 (3)	0.0256 (13)
H51	0.4269	0.4758	0.3333	0.031*
C52	0.3149 (4)	0.4419 (6)	0.3404 (3)	0.0406 (17)
H52	0.2921	0.5083	0.3260	0.049*
C53	0.2688 (4)	0.3654 (6)	0.3566 (3)	0.0407 (17)
H53	0.2138	0.3781	0.3524	0.049*
C54	0.3021 (4)	0.2702 (6)	0.3788 (3)	0.0392 (16)
H54	0.2701	0.2175	0.3904	0.047*

Experimenteller Teil

C55	0.3832 (3)	0.2501 (5)	0.3845 (3)	0.0296 (13)
H55	0.4061	0.1843	0.4003	0.036*

Tabelle 70: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0.01153 (19)	0.01063 (18)	0.00620 (17)	-0.00055 (14)	-0.00011 (12)	-0.00165 (14)
Br1	0.0236 (3)	0.0250 (3)	0.0252 (3)	0.0002 (2)	0.0025 (2)	-0.0013 (2)
P1	0.0128 (6)	0.0117 (6)	0.0078 (5)	0.0006 (5)	0.0016 (4)	-0.0010 (5)
P2	0.0145 (6)	0.0194 (6)	0.0073 (6)	-0.0015 (5)	0.0006 (5)	-0.0032 (5)
O1	0.017 (2)	0.029 (2)	0.020 (2)	0.0076 (16)	-0.0004 (16)	0.0008 (16)
N2	0.012 (2)	0.031 (2)	0.019 (2)	-0.0008 (18)	-0.0044 (18)	-0.0003 (19)
N3	0.013 (2)	0.022 (2)	0.007 (2)	0.0014 (17)	-0.0016 (16)	-0.0020 (16)
C4	0.0185 (17)	0.0132 (16)	0.0072 (15)	0.0001 (14)	0.0052 (13)	-0.0037 (13)
C5	0.020 (3)	0.022 (3)	0.011 (2)	0.003 (2)	0.003 (2)	-0.004 (2)
N6	0.034 (3)	0.027 (2)	0.014 (2)	0.008 (2)	0.010 (2)	0.0020 (18)
C7	0.022 (3)	0.032 (3)	0.024 (3)	0.002 (2)	0.003 (2)	-0.001 (2)
O7	0.026 (2)	0.038 (2)	0.037 (3)	0.0019 (19)	0.003 (2)	0.007 (2)
C8	0.030 (3)	0.024 (3)	0.037 (4)	0.003 (2)	0.018 (3)	-0.001 (2)
C9	0.039 (4)	0.022 (3)	0.035 (4)	0.004 (3)	0.010 (3)	-0.002 (2)
C10	0.045 (4)	0.038 (4)	0.050 (4)	-0.012 (3)	0.018 (3)	-0.013 (3)
C11	0.044 (4)	0.015 (3)	0.030 (3)	-0.002 (2)	0.011 (3)	0.004 (2)
C12	0.061 (5)	0.061 (5)	0.052 (5)	0.009 (4)	0.030 (4)	0.035 (4)
C13	0.030 (4)	0.061 (5)	0.036 (4)	0.000 (3)	0.009 (3)	-0.001 (3)
C14	0.022 (3)	0.017 (2)	0.009 (2)	-0.008 (2)	-0.001 (2)	-0.0038 (19)
C15	0.025 (3)	0.019 (3)	0.023 (3)	-0.003 (2)	0.006 (2)	-0.005 (2)
C16	0.039 (4)	0.020 (3)	0.034 (3)	0.001 (2)	0.010 (3)	-0.003 (2)
C17	0.049 (4)	0.017 (3)	0.027 (3)	-0.006 (3)	0.008 (3)	-0.002 (2)
Br17	0.0972 (7)	0.0234 (3)	0.0589 (5)	0.0067 (4)	0.0336 (5)	0.0131 (3)
C18	0.036 (4)	0.034 (3)	0.019 (3)	-0.014 (3)	0.008 (3)	-0.003 (2)
C19	0.021 (3)	0.028 (3)	0.017 (3)	-0.008 (2)	0.001 (2)	-0.007 (2)
C20	0.013 (2)	0.015 (2)	0.009 (2)	0.0052 (18)	0.0028 (18)	-0.0011 (17)
C21	0.022 (3)	0.015 (2)	0.014 (2)	0.002 (2)	0.004 (2)	-0.0031 (19)
C22	0.020 (3)	0.028 (3)	0.013 (2)	0.001 (2)	-0.001 (2)	-0.007 (2)
C23	0.023 (3)	0.035 (3)	0.011 (3)	0.006 (2)	-0.007 (2)	0.001 (2)
C24	0.037 (4)	0.033 (3)	0.015 (3)	0.002 (3)	-0.004 (3)	0.013 (2)
C25	0.020 (3)	0.030 (3)	0.021 (3)	-0.002 (2)	-0.001 (2)	0.006 (2)
C26	0.014 (3)	0.012 (2)	0.013 (2)	-0.0018 (18)	0.0008 (19)	-0.0039 (18)
C27	0.023 (3)	0.021 (3)	0.012 (3)	0.002 (2)	-0.001 (2)	0.001 (2)
C28	0.028 (3)	0.027 (3)	0.014 (3)	0.005 (2)	0.001 (2)	-0.009 (2)
C29	0.028 (3)	0.018 (3)	0.023 (3)	0.005 (2)	0.002 (2)	-0.008 (2)
C30	0.025 (3)	0.018 (3)	0.019 (3)	0.006 (2)	0.001 (2)	-0.002 (2)
C31	0.020 (3)	0.015 (2)	0.009 (2)	0.0003 (19)	0.000 (2)	-0.0063 (18)
C32	0.013 (3)	0.016 (2)	0.006 (2)	-0.0001 (18)	-0.0027 (18)	0.0003 (18)
C33	0.024 (3)	0.019 (3)	0.031 (3)	-0.002 (2)	0.008 (3)	-0.005 (2)
C34	0.025 (3)	0.027 (3)	0.041 (4)	-0.005 (2)	0.017 (3)	-0.004 (3)

Experimenteller Teil

C35	0.024 (3)	0.023 (3)	0.021 (3)	-0.008 (2)	0.002 (2)	0.001 (2)
C36	0.030 (3)	0.017 (2)	0.014 (3)	-0.002 (2)	0.001 (2)	0.002 (2)
C37	0.024 (3)	0.016 (2)	0.011 (2)	-0.001 (2)	0.004 (2)	0.0000 (19)
C38	0.011 (2)	0.029 (3)	0.009 (2)	0.002 (2)	-0.0023 (19)	0.005 (2)
C39	0.027 (3)	0.027 (3)	0.013 (3)	0.003 (2)	-0.004 (2)	-0.001 (2)
C40	0.032 (4)	0.028 (3)	0.028 (3)	0.003 (3)	0.005 (3)	0.007 (2)
C41	0.025 (3)	0.046 (4)	0.021 (3)	0.000 (3)	0.001 (3)	0.018 (3)
C42	0.024 (3)	0.055 (4)	0.017 (3)	-0.008 (3)	-0.009 (2)	0.013 (3)
C43	0.025 (3)	0.036 (3)	0.013 (3)	-0.011 (2)	-0.001 (2)	0.002 (2)
C44	0.019 (3)	0.022 (3)	0.013 (3)	-0.001 (2)	0.000 (2)	-0.009 (2)
C45	0.033 (4)	0.035 (3)	0.020 (3)	-0.008 (3)	0.010 (3)	-0.010 (2)
C46	0.037 (4)	0.036 (3)	0.025 (3)	-0.006 (3)	0.006 (3)	-0.019 (3)
C47	0.040 (4)	0.024 (3)	0.043 (4)	-0.006 (3)	0.009 (3)	-0.015 (3)
C48	0.046 (4)	0.021 (3)	0.038 (4)	-0.007 (3)	0.019 (3)	-0.004 (3)
C49	0.034 (3)	0.023 (3)	0.018 (3)	-0.001 (2)	0.009 (2)	-0.008 (2)
C50	0.014 (3)	0.032 (3)	0.009 (2)	0.002 (2)	-0.001 (2)	-0.007 (2)
C51	0.023 (3)	0.039 (3)	0.015 (3)	0.008 (2)	0.005 (2)	0.005 (2)
C52	0.031 (4)	0.064 (5)	0.022 (3)	0.025 (3)	-0.002 (3)	0.001 (3)
C53	0.017 (3)	0.070 (5)	0.030 (4)	0.007 (3)	-0.002 (3)	-0.018 (3)
C54	0.024 (3)	0.054 (4)	0.043 (4)	-0.013 (3)	0.016 (3)	-0.026 (3)
C55	0.025 (3)	0.029 (3)	0.035 (3)	-0.007 (2)	0.008 (2)	-0.019 (3)

Tabelle 71: Geometrische Parameter (Å, °).

Pd1—C4	1.989 (5)	C26—C27	1.390 (7)
Pd1—P2	2.3167 (13)	C27—C28	1.380 (7)
Pd1—P1	2.3324 (12)	C27—H27	0.9500
Pd1—Br1	2.4476 (7)	C28—C29	1.387 (8)
P1—C32	1.814 (5)	C28—H28	0.9500
P1—C20	1.817 (5)	C29—C30	1.384 (7)
P1—C26	1.820 (5)	C29—H29	0.9500
P2—C44	1.815 (5)	C30—C31	1.374 (7)
P2—C38	1.831 (5)	C30—H30	0.9500
P2—C50	1.831 (5)	C31—H31	0.9500
O1—C5	1.380 (6)	C32—C33	1.393 (7)
O1—N2	1.382 (6)	C32—C37	1.394 (7)
N2—N3	1.347 (6)	C33—C34	1.395 (8)
N3—C4	1.347 (6)	C33—H33	0.9500
N3—C14	1.429 (6)	C34—C35	1.373 (8)
C4—C5	1.399 (7)	C34—H34	0.9500
C5—N6	1.339 (7)	C35—C36	1.395 (8)
N6—C7	1.334 (7)	C35—H35	0.9500
C7—O7	1.240 (7)	C36—C37	1.379 (7)
C7—C8	1.504 (8)	C36—H36	0.9500
C8—C9	1.380 (9)	C37—H37	0.9500
C8—C13	1.395 (9)	C38—C43	1.379 (7)
C9—C10	1.400 (9)	C38—C39	1.384 (8)

Experimenteller Teil

C9—H9	0.9500	C39—C40	1.397 (8)
C10—C11	1.326 (9)	C39—H39	0.9500
C10—H10	0.9500	C40—C41	1.373 (8)
C11—C12	1.336 (10)	C40—H40	0.9500
C11—H11	0.9500	C41—C42	1.374 (9)
C12—C13	1.379 (10)	C41—H41	0.9500
C12—H12	0.9500	C42—C43	1.379 (8)
C13—H13	0.9500	C42—H42	0.9500
C14—C15	1.382 (8)	C43—H43	0.9500
C14—C19	1.383 (7)	C44—C49	1.392 (8)
C15—C16	1.398 (8)	C44—C45	1.405 (7)
C15—H15	0.9500	C45—C46	1.383 (8)
C16—C17	1.392 (9)	C45—H45	0.9500
C16—H16	0.9500	C46—C47	1.372 (9)
C17—C18	1.363 (9)	C46—H46	0.9500
C17—Br17	1.896 (6)	C47—C48	1.386 (9)
C18—C19	1.388 (8)	C47—H47	0.9500
C18—H18	0.9500	C48—C49	1.388 (8)
C19—H19	0.9500	C48—H48	0.9500
C20—C25	1.385 (7)	C49—H49	0.9500
C20—C21	1.404 (7)	C50—C55	1.379 (8)
C21—C22	1.397 (7)	C50—C51	1.389 (8)
C21—H21	0.9500	C51—C52	1.395 (8)
C22—C23	1.371 (8)	C51—H51	0.9500
C22—H22	0.9500	C52—C53	1.368 (10)
C23—C24	1.380 (8)	C52—H52	0.9500
C23—H23	0.9500	C53—C54	1.373 (10)
C24—C25	1.390 (8)	C53—H53	0.9500
C24—H24	0.9500	C54—C55	1.405 (8)
C25—H25	0.9500	C54—H54	0.9500
C26—C31	1.388 (7)	C55—H55	0.9500
C4—Pd1—P2	90.39 (13)	C27—C26—P1	120.7 (4)
C4—Pd1—P1	90.34 (13)	C28—C27—C26	120.5 (5)
P2—Pd1—P1	171.93 (5)	C28—C27—H27	119.8
C4—Pd1—Br1	176.79 (13)	C26—C27—H27	119.8
P2—Pd1—Br1	88.00 (4)	C27—C28—C29	119.8 (5)
P1—Pd1—Br1	91.64 (3)	C27—C28—H28	120.1
C32—P1—C20	104.9 (2)	C29—C28—H28	120.1
C32—P1—C26	105.2 (2)	C30—C29—C28	120.0 (5)
C20—P1—C26	103.9 (2)	C30—C29—H29	120.0
C32—P1—Pd1	109.44 (15)	C28—C29—H29	120.0
C20—P1—Pd1	116.90 (16)	C31—C30—C29	120.1 (5)
C26—P1—Pd1	115.45 (16)	C31—C30—H30	120.0
C44—P2—C38	108.6 (2)	C29—C30—H30	120.0
C44—P2—C50	101.9 (2)	C30—C31—C26	120.6 (5)
C38—P2—C50	106.4 (2)	C30—C31—H31	119.7

Experimenteller Teil

C44—P2—Pd1	112.11 (18)	C26—C31—H31	119.7
C38—P2—Pd1	111.87 (17)	C33—C32—C37	118.6 (5)
C50—P2—Pd1	115.34 (16)	C33—C32—P1	122.9 (4)
C5—O1—N2	110.7 (4)	C37—C32—P1	118.5 (4)
N3—N2—O1	102.9 (4)	C32—C33—C34	120.4 (5)
N2—N3—C4	115.2 (4)	C32—C33—H33	119.8
N2—N3—C14	116.7 (4)	C34—C33—H33	119.8
C4—N3—C14	128.0 (4)	C35—C34—C33	120.3 (5)
N3—C4—C5	104.3 (4)	C35—C34—H34	119.9
N3—C4—Pd1	128.5 (3)	C33—C34—H34	119.9
C5—C4—Pd1	127.2 (4)	C34—C35—C36	119.7 (5)
N6—C5—O1	126.5 (5)	C34—C35—H35	120.1
N6—C5—C4	126.7 (5)	C36—C35—H35	120.1
O1—C5—C4	106.9 (4)	C37—C36—C35	120.0 (5)
C7—N6—C5	121.3 (5)	C37—C36—H36	120.0
O7—C7—N6	126.8 (6)	C35—C36—H36	120.0
O7—C7—C8	120.2 (5)	C36—C37—C32	120.9 (5)
N6—C7—C8	113.0 (5)	C36—C37—H37	119.6
C9—C8—C13	119.4 (6)	C32—C37—H37	119.6
C9—C8—C7	123.0 (6)	C43—C38—C39	119.4 (5)
C13—C8—C7	117.6 (6)	C43—C38—P2	123.3 (4)
C8—C9—C10	120.2 (6)	C39—C38—P2	117.3 (4)
C8—C9—H9	119.9	C38—C39—C40	120.6 (5)
C10—C9—H9	119.9	C38—C39—H39	119.7
C11—C10—C9	117.5 (7)	C40—C39—H39	119.7
C11—C10—H10	121.3	C41—C40—C39	119.0 (6)
C9—C10—H10	121.3	C41—C40—H40	120.5
C10—C11—C12	124.7 (6)	C39—C40—H40	120.5
C10—C11—H11	117.7	C40—C41—C42	120.3 (5)
C12—C11—H11	117.7	C40—C41—H41	119.8
C11—C12—C13	119.3 (7)	C42—C41—H41	119.8
C11—C12—H12	120.4	C41—C42—C43	120.8 (5)
C13—C12—H12	120.4	C41—C42—H42	119.6
C12—C13—C8	118.8 (7)	C43—C42—H42	119.6
C12—C13—H13	120.6	C38—C43—C42	119.8 (5)
C8—C13—H13	120.6	C38—C43—H43	120.1
C15—C14—C19	121.0 (5)	C42—C43—H43	120.1
C15—C14—N3	119.1 (5)	C49—C44—C45	118.9 (5)
C19—C14—N3	119.8 (5)	C49—C44—P2	120.7 (4)
C14—C15—C16	119.7 (5)	C45—C44—P2	120.4 (4)
C14—C15—H15	120.2	C46—C45—C44	120.2 (6)
C16—C15—H15	120.2	C46—C45—H45	119.9
C17—C16—C15	118.2 (6)	C44—C45—H45	119.9
C17—C16—H16	120.9	C47—C46—C45	120.5 (6)
C15—C16—H16	120.9	C47—C46—H46	119.7
C18—C17—C16	122.1 (6)	C45—C46—H46	119.7
C18—C17—Br17	119.9 (5)	C46—C47—C48	119.9 (6)

Experimenteller Teil

C16—C17—Br17	118.0 (5)	C46—C47—H47	120.0
C17—C18—C19	119.5 (6)	C48—C47—H47	120.0
C17—C18—H18	120.2	C47—C48—C49	120.4 (6)
C19—C18—H18	120.2	C47—C48—H48	119.8
C14—C19—C18	119.4 (5)	C49—C48—H48	119.8
C14—C19—H19	120.3	C48—C49—C44	120.0 (5)
C18—C19—H19	120.3	C48—C49—H49	120.0
C25—C20—C21	118.8 (5)	C44—C49—H49	120.0
C25—C20—P1	122.8 (4)	C55—C50—C51	119.5 (5)
C21—C20—P1	118.4 (4)	C55—C50—P2	122.2 (4)
C22—C21—C20	120.1 (5)	C51—C50—P2	118.1 (4)
C22—C21—H21	120.0	C50—C51—C52	120.2 (6)
C20—C21—H21	120.0	C50—C51—H51	119.9
C23—C22—C21	120.4 (5)	C52—C51—H51	119.9
C23—C22—H22	119.8	C53—C52—C51	120.2 (6)
C21—C22—H22	119.8	C53—C52—H52	119.9
C22—C23—C24	119.7 (5)	C51—C52—H52	119.9
C22—C23—H23	120.2	C52—C53—C54	120.0 (6)
C24—C23—H23	120.2	C52—C53—H53	120.0
C23—C24—C25	120.9 (5)	C54—C53—H53	120.0
C23—C24—H24	119.6	C53—C54—C55	120.5 (6)
C25—C24—H24	119.6	C53—C54—H54	119.8
C20—C25—C24	120.2 (5)	C55—C54—H54	119.8
C20—C25—H25	119.9	C50—C55—C54	119.6 (6)
C24—C25—H25	119.9	C50—C55—H55	120.2
C31—C26—C27	119.1 (4)	C54—C55—H55	120.2
C31—C26—P1	120.0 (4)		
C4—Pd1—P1—C32	133.5 (2)	C23—C24—C25—C20	0.0 (9)
Br1—Pd1—P1—C32	-49.07 (17)	C32—P1—C26—C31	94.0 (4)
C4—Pd1—P1—C20	14.5 (2)	C20—P1—C26—C31	-156.1 (4)
Br1—Pd1—P1—C20	-168.01 (18)	Pd1—P1—C26—C31	-26.8 (5)
C4—Pd1—P1—C26	-108.1 (2)	C32—P1—C26—C27	-82.4 (5)
Br1—Pd1—P1—C26	69.39 (18)	C20—P1—C26—C27	27.6 (5)
C4—Pd1—P2—C44	-119.6 (2)	Pd1—P1—C26—C27	156.9 (4)
Br1—Pd1—P2—C44	63.13 (19)	C31—C26—C27—C28	-1.7 (8)
C4—Pd1—P2—C38	118.1 (2)	P1—C26—C27—C28	174.7 (4)
Br1—Pd1—P2—C38	-59.13 (18)	C26—C27—C28—C29	0.7 (9)
C4—Pd1—P2—C50	-3.7 (2)	C27—C28—C29—C30	1.2 (9)
Br1—Pd1—P2—C50	179.1 (2)	C28—C29—C30—C31	-2.1 (9)
C5—O1—N2—N3	0.9 (5)	C29—C30—C31—C26	1.1 (8)
O1—N2—N3—C4	-0.2 (5)	C27—C26—C31—C30	0.8 (8)
O1—N2—N3—C14	179.4 (4)	P1—C26—C31—C30	-175.6 (4)
N2—N3—C4—C5	-0.5 (6)	C20—P1—C32—C33	-101.8 (4)
C14—N3—C4—C5	179.9 (4)	C26—P1—C32—C33	7.5 (5)
N2—N3—C4—Pd1	-179.7 (3)	Pd1—P1—C32—C33	132.1 (4)
C14—N3—C4—Pd1	0.8 (7)	C20—P1—C32—C37	78.5 (4)

Experimenteller Teil

P2—Pd1—C4—N3	-86.1 (4)	C26—P1—C32—C37	-172.3 (4)
P1—Pd1—C4—N3	101.9 (4)	Pd1—P1—C32—C37	-47.7 (4)
P2—Pd1—C4—C5	94.9 (4)	C37—C32—C33—C34	0.0 (8)
P1—Pd1—C4—C5	-77.0 (4)	P1—C32—C33—C34	-179.8 (4)
N2—O1—C5—N6	177.8 (5)	C32—C33—C34—C35	0.0 (9)
N2—O1—C5—C4	-1.3 (5)	C33—C34—C35—C36	0.0 (9)
N3—C4—C5—N6	-178.0 (5)	C34—C35—C36—C37	0.0 (8)
Pd1—C4—C5—N6	1.1 (8)	C35—C36—C37—C32	0.0 (8)
N3—C4—C5—O1	1.1 (5)	C33—C32—C37—C36	0.0 (7)
Pd1—C4—C5—O1	-179.8 (3)	P1—C32—C37—C36	179.8 (4)
O1—C5—N6—C7	-4.1 (8)	C44—P2—C38—C43	2.9 (5)
C4—C5—N6—C7	174.8 (5)	C50—P2—C38—C43	-106.1 (5)
C5—N6—C7—O7	9.6 (9)	Pd1—P2—C38—C43	127.2 (4)
C5—N6—C7—C8	-170.2 (5)	C44—P2—C38—C39	-173.9 (4)
O7—C7—C8—C9	153.0 (6)	C50—P2—C38—C39	77.1 (5)
N6—C7—C8—C9	-27.2 (8)	Pd1—P2—C38—C39	-49.7 (5)
O7—C7—C8—C13	-25.5 (8)	C43—C38—C39—C40	2.2 (9)
N6—C7—C8—C13	154.3 (6)	P2—C38—C39—C40	179.2 (5)
C13—C8—C9—C10	0.6 (9)	C38—C39—C40—C41	-2.5 (9)
C7—C8—C9—C10	-177.9 (6)	C39—C40—C41—C42	1.1 (10)
C8—C9—C10—C11	1.8 (9)	C40—C41—C42—C43	0.6 (10)
C9—C10—C11—C12	-3.6 (11)	C39—C38—C43—C42	-0.5 (9)
C10—C11—C12—C13	2.8 (12)	P2—C38—C43—C42	-177.2 (5)
C11—C12—C13—C8	-0.2 (11)	C41—C42—C43—C38	-1.0 (10)
C9—C8—C13—C12	-1.4 (10)	C38—P2—C44—C49	123.9 (5)
C7—C8—C13—C12	177.2 (6)	C50—P2—C44—C49	-124.1 (5)
N2—N3—C14—C15	135.4 (5)	Pd1—P2—C44—C49	-0.3 (5)
C4—N3—C14—C15	-45.0 (7)	C38—P2—C44—C45	-59.6 (5)
N2—N3—C14—C19	-46.3 (6)	C50—P2—C44—C45	52.4 (5)
C4—N3—C14—C19	133.3 (5)	Pd1—P2—C44—C45	176.3 (4)
C19—C14—C15—C16	-1.3 (8)	C49—C44—C45—C46	-0.9 (9)
N3—C14—C15—C16	176.9 (5)	P2—C44—C45—C46	-177.5 (5)
C14—C15—C16—C17	0.8 (8)	C44—C45—C46—C47	0.7 (10)
C15—C16—C17—C18	0.4 (9)	C45—C46—C47—C48	0.0 (10)
C15—C16—C17—Br17	-178.2 (4)	C46—C47—C48—C49	-0.5 (10)
C16—C17—C18—C19	-1.0 (9)	C47—C48—C49—C44	0.3 (10)
Br17—C17—C18—C19	177.5 (4)	C45—C44—C49—C48	0.4 (9)
C15—C14—C19—C18	0.7 (8)	P2—C44—C49—C48	177.0 (5)
N3—C14—C19—C18	-177.6 (5)	C44—P2—C50—C55	-141.8 (4)
C17—C18—C19—C14	0.5 (8)	C38—P2—C50—C55	-28.1 (5)
C32—P1—C20—C25	-11.9 (5)	Pd1—P2—C50—C55	96.5 (4)
C26—P1—C20—C25	-122.2 (4)	C44—P2—C50—C51	44.3 (5)
Pd1—P1—C20—C25	109.4 (4)	C38—P2—C50—C51	157.9 (4)
C32—P1—C20—C21	170.4 (4)	Pd1—P2—C50—C51	-77.4 (4)
C26—P1—C20—C21	60.2 (4)	C55—C50—C51—C52	-0.3 (8)
Pd1—P1—C20—C21	-68.3 (4)	P2—C50—C51—C52	173.8 (4)
C25—C20—C21—C22	-0.3 (7)	C50—C51—C52—C53	-0.9 (9)

Experimenteller Teil

P1—C20—C21—C22	177.4 (4)	C51—C52—C53—C54	1.4 (10)
C20—C21—C22—C23	-0.3 (8)	C52—C53—C54—C55	-0.7 (10)
C21—C22—C23—C24	0.8 (8)	C51—C50—C55—C54	1.1 (8)
C22—C23—C24—C25	-0.6 (9)	P2—C50—C55—C54	-172.8 (4)
C21—C20—C25—C24	0.5 (8)	C53—C54—C55—C50	-0.5 (9)
P1—C20—C25—C24	-177.2 (5)		

Tabelle 72: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C18—H18...O1 ⁱ	0.95	2.51	3.316 (7)	143
C18—H18...O7 ⁱ	0.95	2.62	3.244 (8)	124
C19—H19...O7 ⁱ	0.95	2.65	3.258 (7)	122
C31—H31...Br1	0.95	2.80	3.589 (5)	142
C49—H49...Br1	0.95	2.88	3.446 (5)	120

Symmetry code: (i) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

4.8.8 *trans*-Brom-(*N*6-benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-*bis*(triphenylphosphin)-palladium(II) (**73**)

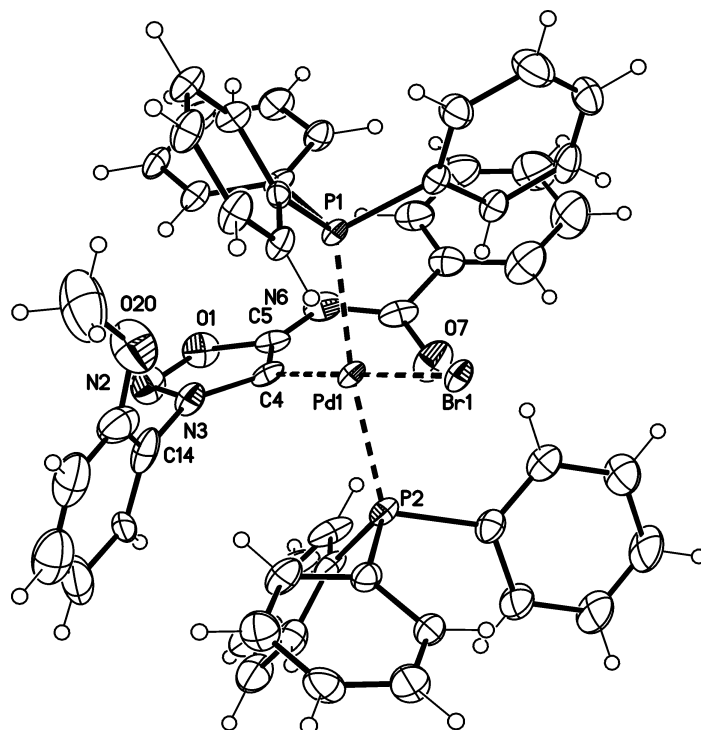


Tabelle 73: Kristalldaten.

$C_{52}H_{42}BrN_3O_3P_2Pd \cdot CHCl_3$	$F(000) = 2272$
$M_r = 1124.50$	$D_x = 1.561 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$ (<i>no.14</i>)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 16.7892 (7) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9797 reflections
$b = 13.7123 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 4.7\text{--}55.0^\circ$
$c = 21.7359 (10) \text{ \AA}$	$\mu = 1.51 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 107.079 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 4783.3 (4) \text{ \AA}^3$	Blocks, yellow
$Z = 4$	$0.36 \times 0.26 \times 0.18 \text{ mm}$

Tabelle 74: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	10999 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	6710 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: 10.4167 pixels mm ⁻¹	$R_{\text{int}} = 0.137$
rotation in ω , 1°, shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	$h = -21 \rightarrow 21$
$T_{\text{min}} = 0.670$, $T_{\text{max}} = 0.746$	$k = -17 \rightarrow 16$
79143 measured reflections	$l = -28 \rightarrow 28$

Experimenteller Teil

Tabelle 75: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.054$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.127$	H-atom parameters constrained
$S = 1.09$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0586P)^2 + 2.6617P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
10999 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
560 parameters	$\Delta_{\max} = 1.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\min} = -0.76 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Berechnungsdetails

Data collection: Apex3; cell refinement: Apex3; data reduction: Saint; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 50 mm, 1 deg., 2+1 runs, 470 frames, 10 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> Use of SQUEEZE, 4 voids with one disordered CHCl3 molecule per void, in 4 additional voids probably diffuse disordered water. High displacement parameters in the o-OMePh moiety, which might be disordered about the C14—C17 axis (see also high difference density close to C15).

Tabelle 76: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Pd1	0.46055 (2)	0.74716 (2)	0.24233 (2)	0.01779 (9)
Br1	0.30901 (2)	0.76464 (3)	0.18923 (2)	0.02097 (11)
P1	0.43449 (6)	0.76202 (6)	0.34213 (5)	0.0164 (2)
P2	0.47228 (6)	0.72244 (7)	0.13904 (5)	0.0218 (2)
O1	0.71209 (16)	0.6963 (2)	0.34759 (14)	0.0335 (7)
N2	0.7196 (2)	0.7874 (3)	0.32694 (18)	0.0379 (10)
N3	0.6427 (2)	0.8072 (2)	0.29020 (16)	0.0277 (8)
C4	0.5850 (3)	0.7371 (2)	0.28571 (18)	0.0205 (8)
C5	0.6320 (3)	0.6628 (3)	0.32412 (19)	0.0246 (9)
N6	0.6219 (2)	0.5749 (3)	0.34481 (17)	0.0320 (9)
C7	0.5578 (3)	0.5207 (3)	0.3129 (2)	0.0294 (10)
O7	0.5104 (2)	0.5361 (2)	0.25773 (15)	0.0439 (9)
C8	0.5445 (3)	0.4282 (3)	0.3474 (2)	0.0321 (10)
C9	0.5979 (3)	0.4014 (3)	0.4056 (2)	0.0389 (12)
H9	0.6447	0.4413	0.4253	0.047*
C10	0.5846 (4)	0.3168 (4)	0.4360 (2)	0.0508 (14)
H10	0.6230	0.2981	0.4758	0.061*
C11	0.5157 (4)	0.2597 (3)	0.4085 (3)	0.0588 (16)
H11	0.5066	0.2017	0.4294	0.071*
C12	0.4586 (4)	0.2876 (4)	0.3494 (3)	0.0607 (17)

Experimenteller Teil

H12	0.4097	0.2504	0.3309	0.073*
C13	0.4759 (3)	0.3715 (3)	0.3186 (2)	0.0499 (14)
H13	0.4401	0.3894	0.2775	0.060*
C14	0.6388 (3)	0.8978 (3)	0.2550 (2)	0.0375 (13)
C15	0.6870 (3)	0.9023 (3)	0.2119 (2)	0.0396 (13)
H15	0.7195	0.8486	0.2057	0.047*
C16	0.6844 (3)	0.9911 (4)	0.1785 (3)	0.0622 (18)
H16	0.7156	0.9980	0.1487	0.075*
C17	0.6377 (4)	1.0667 (4)	0.1886 (3)	0.0599 (17)
H17	0.6366	1.1249	0.1647	0.072*
C18	0.5931 (4)	1.0636 (4)	0.2306 (3)	0.0543 (16)
H18	0.5605	1.1175	0.2362	0.065*
C19	0.5970 (3)	0.9756 (4)	0.2662 (2)	0.0436 (13)
O20	0.5608 (2)	0.9679 (2)	0.3118 (2)	0.0569 (10)
C21	0.5356 (4)	1.0577 (4)	0.3371 (4)	0.087 (2)
H21A	0.5839	1.1009	0.3523	0.131*
H21B	0.5136	1.0420	0.3730	0.131*
H21C	0.4924	1.0904	0.3030	0.131*
C22	0.5210 (2)	0.7325 (3)	0.41337 (18)	0.0188 (8)
C23	0.5221 (2)	0.6476 (3)	0.44865 (18)	0.0256 (10)
H23	0.4762	0.6040	0.4368	0.031*
C24	0.5904 (3)	0.6266 (3)	0.5014 (2)	0.0315 (11)
H24	0.5907	0.5691	0.5258	0.038*
C25	0.6574 (3)	0.6887 (3)	0.5180 (2)	0.0331 (11)
H25	0.7041	0.6741	0.5538	0.040*
C26	0.6569 (2)	0.7733 (3)	0.48236 (19)	0.0264 (10)
H26	0.7034	0.8161	0.4940	0.032*
C27	0.5895 (2)	0.7953 (3)	0.43045 (19)	0.0233 (9)
H27	0.5896	0.8530	0.4063	0.028*
C28	0.4009 (2)	0.8827 (2)	0.36113 (18)	0.0169 (8)
C29	0.3590 (2)	0.9451 (3)	0.31212 (19)	0.0227 (9)
H29	0.3489	0.9260	0.2685	0.027*
C30	0.3320 (2)	1.0352 (3)	0.3267 (2)	0.0279 (10)
H30	0.3024	1.0772	0.2929	0.034*
C31	0.3477 (2)	1.0645 (3)	0.3899 (2)	0.0290 (10)
H31	0.3295	1.1268	0.3996	0.035*
C32	0.3898 (2)	1.0033 (3)	0.43908 (19)	0.0270 (10)
H32	0.4010	1.0235	0.4826	0.032*
C33	0.4159 (2)	0.9123 (3)	0.42491 (19)	0.0229 (9)
H33	0.4442	0.8699	0.4589	0.027*
C34	0.3524 (2)	0.6795 (3)	0.34853 (18)	0.0195 (9)
C35	0.3542 (2)	0.5839 (3)	0.32606 (19)	0.0241 (9)
H35	0.3938	0.5660	0.3045	0.029*
C36	0.2977 (3)	0.5152 (3)	0.3356 (2)	0.0316 (11)
H36	0.2999	0.4499	0.3215	0.038*
C37	0.2395 (3)	0.5409 (3)	0.3647 (2)	0.0359 (11)
H37	0.2014	0.4936	0.3711	0.043*

Experimenteller Teil

C38	0.2357 (3)	0.6358 (3)	0.3851 (3)	0.0459 (13)
H38	0.1945	0.6540	0.4050	0.055*
C39	0.2925 (3)	0.7046 (3)	0.3765 (2)	0.0318 (10)
H39	0.2895	0.7698	0.3903	0.038*
C40	0.4303 (2)	0.8240 (3)	0.08556 (19)	0.0244 (9)
C41	0.4624 (3)	0.9158 (3)	0.1047 (2)	0.0317 (11)
H41	0.5031	0.9235	0.1453	0.038*
C42	0.4362 (3)	0.9967 (3)	0.0656 (2)	0.0367 (12)
H42	0.4603	1.0588	0.0787	0.044*
C43	0.3757 (3)	0.9865 (3)	0.0082 (2)	0.0368 (11)
H43	0.3571	1.0417	-0.0186	0.044*
C44	0.3418 (3)	0.8963 (4)	-0.0108 (2)	0.0470 (14)
H44	0.2992	0.8898	-0.0505	0.056*
C45	0.3686 (3)	0.8153 (4)	0.02702 (19)	0.0351 (11)
H45	0.3448	0.7533	0.0131	0.042*
C46	0.5755 (2)	0.7051 (3)	0.12823 (19)	0.0269 (10)
C47	0.6039 (3)	0.7587 (3)	0.0851 (2)	0.0335 (11)
H47	0.5691	0.8073	0.0595	0.040*
C48	0.6826 (3)	0.7424 (4)	0.0787 (3)	0.0457 (13)
H48	0.7017	0.7786	0.0485	0.055*
C49	0.7325 (3)	0.6728 (5)	0.1169 (3)	0.0631 (18)
H49	0.7874	0.6634	0.1142	0.076*
C50	0.7048 (3)	0.6167 (4)	0.1588 (2)	0.0538 (16)
H50	0.7394	0.5671	0.1834	0.065*
C51	0.6260 (3)	0.6329 (4)	0.1648 (2)	0.0402 (12)
H51	0.6064	0.5947	0.1938	0.048*
C52	0.4192 (2)	0.6121 (3)	0.1012 (2)	0.0275 (10)
C53	0.3743 (3)	0.5550 (3)	0.1312 (2)	0.0303 (10)
H53	0.3698	0.5739	0.1721	0.036*
C54	0.3355 (3)	0.4702 (3)	0.1025 (2)	0.0414 (12)
H54	0.3052	0.4310	0.1239	0.050*
C55	0.3409 (3)	0.4435 (4)	0.0434 (3)	0.0530 (15)
H55	0.3134	0.3862	0.0234	0.064*
C56	0.3858 (4)	0.4986 (4)	0.0126 (3)	0.0612 (17)
H56	0.3900	0.4790	-0.0283	0.073*
C57	0.4251 (3)	0.5829 (4)	0.0415 (2)	0.0457 (13)
H57	0.4563	0.6210	0.0202	0.055*

Tabelle 77: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0.02012 (16)	0.01716 (15)	0.01302 (15)	0.00331 (12)	0.00012 (11)	-0.00237 (11)
Br1	0.0213 (2)	0.01892 (19)	0.0177 (2)	0.00205 (15)	-0.00195 (15)	-0.00253 (15)
P1	0.0184 (5)	0.0147 (5)	0.0132 (5)	0.0024 (4)	0.0004 (4)	-0.0018 (4)
P2	0.0221 (5)	0.0249 (5)	0.0166 (5)	0.0018 (4)	0.0026 (4)	-0.0056 (4)
O1	0.0201 (16)	0.0424 (18)	0.0334 (18)	0.0107 (13)	0.0010 (13)	0.0051 (14)
N2	0.025 (2)	0.046 (2)	0.033 (2)	0.0000 (17)	-0.0062 (16)	0.0064 (18)
N3	0.0269 (19)	0.0279 (19)	0.023 (2)	0.0008 (16)	-0.0008 (15)	-0.0040 (15)

Experimenteller Teil

C4	0.032 (2)	0.0151 (18)	0.0146 (19)	0.0094 (17)	0.0063 (16)	-0.0052 (14)
C5	0.033 (2)	0.026 (2)	0.016 (2)	0.0085 (18)	0.0100 (18)	0.0004 (17)
N6	0.037 (2)	0.033 (2)	0.026 (2)	0.0115 (17)	0.0097 (17)	0.0014 (16)
C7	0.030 (2)	0.037 (2)	0.021 (2)	0.016 (2)	0.0079 (19)	0.0018 (19)
O7	0.056 (2)	0.0307 (17)	0.035 (2)	0.0074 (15)	-0.0030 (16)	0.0011 (14)
C8	0.041 (3)	0.026 (2)	0.033 (3)	0.006 (2)	0.016 (2)	0.0009 (19)
C9	0.052 (3)	0.035 (3)	0.033 (3)	0.006 (2)	0.018 (2)	0.001 (2)
C10	0.072 (4)	0.045 (3)	0.034 (3)	0.010 (3)	0.013 (3)	0.006 (2)
C11	0.093 (5)	0.032 (3)	0.054 (4)	-0.004 (3)	0.025 (3)	0.011 (3)
C12	0.082 (4)	0.027 (3)	0.068 (4)	-0.008 (3)	0.013 (3)	-0.001 (3)
C13	0.073 (4)	0.024 (2)	0.045 (3)	0.006 (2)	0.005 (3)	-0.002 (2)
C14	0.034 (3)	0.027 (2)	0.034 (3)	-0.001 (2)	-0.016 (2)	-0.005 (2)
C15	0.042 (3)	0.050 (3)	0.023 (3)	-0.031 (2)	0.004 (2)	0.001 (2)
C16	0.060 (4)	0.057 (4)	0.054 (4)	-0.033 (3)	-0.008 (3)	0.014 (3)
C17	0.063 (4)	0.042 (3)	0.056 (4)	-0.002 (3)	-0.012 (3)	0.003 (3)
C18	0.062 (4)	0.033 (3)	0.052 (4)	-0.005 (3)	-0.009 (3)	-0.004 (3)
C19	0.037 (3)	0.061 (4)	0.030 (3)	-0.002 (3)	0.005 (2)	-0.008 (2)
O20	0.053 (2)	0.0357 (19)	0.088 (3)	0.0077 (17)	0.030 (2)	0.0022 (19)
C21	0.076 (4)	0.042 (3)	0.157 (7)	-0.008 (3)	0.056 (5)	-0.027 (4)
C22	0.0184 (19)	0.0214 (19)	0.0149 (19)	0.0084 (16)	0.0022 (15)	-0.0040 (15)
C23	0.028 (2)	0.025 (2)	0.019 (2)	0.0010 (18)	-0.0006 (17)	0.0017 (16)
C24	0.033 (2)	0.034 (2)	0.022 (2)	0.006 (2)	-0.0002 (19)	0.0062 (18)
C25	0.029 (2)	0.043 (3)	0.020 (2)	0.014 (2)	-0.0042 (18)	-0.002 (2)
C26	0.020 (2)	0.032 (2)	0.022 (2)	-0.0011 (17)	-0.0005 (16)	-0.0107 (17)
C27	0.024 (2)	0.0224 (19)	0.021 (2)	0.0026 (17)	0.0025 (17)	-0.0058 (16)
C28	0.0141 (19)	0.0174 (18)	0.019 (2)	-0.0025 (15)	0.0044 (15)	-0.0021 (15)
C29	0.026 (2)	0.0178 (19)	0.020 (2)	-0.0012 (17)	0.0013 (17)	-0.0043 (16)
C30	0.033 (2)	0.0156 (19)	0.028 (2)	0.0053 (17)	-0.0032 (19)	-0.0016 (16)
C31	0.031 (2)	0.0177 (19)	0.033 (3)	0.0046 (18)	0.0016 (19)	-0.0077 (18)
C32	0.028 (2)	0.027 (2)	0.023 (2)	0.0033 (18)	0.0027 (18)	-0.0099 (17)
C33	0.026 (2)	0.0215 (19)	0.019 (2)	0.0069 (17)	0.0033 (17)	0.0000 (16)
C34	0.021 (2)	0.0170 (18)	0.017 (2)	0.0026 (16)	-0.0004 (16)	0.0005 (15)
C35	0.025 (2)	0.021 (2)	0.022 (2)	0.0010 (17)	0.0012 (17)	-0.0013 (16)
C36	0.039 (3)	0.017 (2)	0.030 (3)	-0.0064 (19)	-0.004 (2)	0.0008 (17)
C37	0.036 (3)	0.031 (2)	0.041 (3)	-0.011 (2)	0.012 (2)	0.001 (2)
C38	0.050 (3)	0.041 (3)	0.059 (4)	-0.006 (2)	0.036 (3)	-0.006 (2)
C39	0.037 (3)	0.023 (2)	0.039 (3)	-0.004 (2)	0.018 (2)	-0.0044 (19)
C40	0.019 (2)	0.032 (2)	0.020 (2)	-0.0007 (18)	0.0036 (17)	-0.0014 (17)
C41	0.031 (2)	0.034 (2)	0.022 (2)	0.005 (2)	-0.0039 (19)	-0.0023 (18)
C42	0.036 (3)	0.034 (3)	0.038 (3)	0.001 (2)	0.009 (2)	0.004 (2)
C43	0.029 (2)	0.047 (3)	0.032 (3)	-0.001 (2)	0.005 (2)	0.016 (2)
C44	0.038 (3)	0.063 (3)	0.028 (3)	-0.013 (2)	-0.010 (2)	0.021 (2)
C45	0.030 (2)	0.049 (3)	0.020 (2)	-0.014 (2)	-0.0019 (19)	0.004 (2)
C46	0.024 (2)	0.037 (2)	0.017 (2)	0.0039 (19)	0.0020 (17)	-0.0111 (18)
C47	0.023 (2)	0.040 (3)	0.036 (3)	-0.001 (2)	0.0059 (19)	-0.009 (2)
C48	0.031 (3)	0.066 (3)	0.043 (3)	-0.005 (2)	0.015 (2)	-0.019 (3)
C49	0.033 (3)	0.110 (5)	0.043 (4)	0.027 (3)	0.005 (3)	-0.020 (3)

Experimenteller Teil

C50	0.042 (3)	0.086 (4)	0.026 (3)	0.034 (3)	-0.001 (2)	-0.007 (3)
C51	0.039 (3)	0.061 (3)	0.018 (2)	0.017 (2)	0.004 (2)	-0.007 (2)
C52	0.026 (2)	0.027 (2)	0.029 (3)	0.0009 (18)	0.0070 (19)	-0.0086 (18)
C53	0.039 (3)	0.018 (2)	0.032 (3)	0.0070 (19)	0.006 (2)	-0.0058 (18)
C54	0.049 (3)	0.025 (2)	0.054 (3)	-0.003 (2)	0.021 (3)	-0.011 (2)
C55	0.058 (3)	0.042 (3)	0.062 (4)	-0.015 (3)	0.022 (3)	-0.034 (3)
C56	0.076 (4)	0.063 (4)	0.055 (4)	-0.028 (3)	0.035 (3)	-0.044 (3)
C57	0.048 (3)	0.056 (3)	0.041 (3)	-0.017 (2)	0.024 (2)	-0.026 (3)

Tabelle 78: Geometrische Parameter (Å, °).

Pd1—C4	2.029 (4)	C27—H27	0.9500
Pd1—P2	2.3354 (11)	C28—C29	1.386 (5)
Pd1—P1	2.3442 (11)	C28—C33	1.395 (5)
Pd1—Br1	2.4775 (5)	C29—C30	1.385 (5)
P1—C34	1.821 (4)	C29—H29	0.9500
P1—C22	1.830 (4)	C30—C31	1.382 (6)
P1—C28	1.834 (4)	C30—H30	0.9500
P2—C40	1.818 (4)	C31—C32	1.379 (5)
P2—C52	1.825 (4)	C31—H31	0.9500
P2—C46	1.831 (4)	C32—C33	1.387 (5)
O1—N2	1.345 (5)	C32—H32	0.9500
O1—C5	1.370 (5)	C33—H33	0.9500
N2—N3	1.332 (4)	C34—C39	1.363 (6)
N3—C4	1.348 (5)	C34—C35	1.402 (5)
N3—C14	1.449 (5)	C35—C36	1.395 (6)
C4—C5	1.403 (5)	C35—H35	0.9500
C5—N6	1.314 (5)	C36—C37	1.358 (6)
N6—C7	1.324 (5)	C36—H36	0.9500
C7—O7	1.248 (4)	C37—C38	1.382 (6)
C7—C8	1.522 (6)	C37—H37	0.9500
C8—C9	1.368 (6)	C38—C39	1.392 (6)
C8—C13	1.378 (6)	C38—H38	0.9500
C9—C10	1.386 (6)	C39—H39	0.9500
C9—H9	0.9500	C40—C41	1.384 (5)
C10—C11	1.380 (7)	C40—C45	1.391 (5)
C10—H10	0.9500	C41—C42	1.388 (6)
C11—C12	1.411 (8)	C41—H41	0.9500
C11—H11	0.9500	C42—C43	1.366 (6)
C12—C13	1.405 (7)	C42—H42	0.9500
C12—H12	0.9500	C43—C44	1.373 (6)
C13—H13	0.9500	C43—H43	0.9500
C14—C19	1.338 (7)	C44—C45	1.376 (6)
C14—C15	1.408 (7)	C44—H44	0.9500
C15—C16	1.413 (6)	C45—H45	0.9500
C15—H15	0.9500	C46—C47	1.382 (6)
C16—C17	1.356 (8)	C46—C51	1.391 (6)

Experimenteller Teil

C16—H16	0.9500	C47—C48	1.387 (6)
C17—C18	1.339 (8)	C47—H47	0.9500
C17—H17	0.9500	C48—C49	1.376 (7)
C18—C19	1.425 (7)	C48—H48	0.9500
C18—H18	0.9500	C49—C50	1.373 (8)
C19—O20	1.310 (6)	C49—H49	0.9500
O20—C21	1.461 (6)	C50—C51	1.387 (7)
C21—H21A	0.9800	C50—H50	0.9500
C21—H21B	0.9800	C51—H51	0.9500
C21—H21C	0.9800	C52—C53	1.377 (6)
C22—C23	1.391 (5)	C52—C57	1.389 (6)
C22—C27	1.397 (5)	C53—C54	1.388 (5)
C23—C24	1.393 (5)	C53—H53	0.9500
C23—H23	0.9500	C54—C55	1.364 (7)
C24—C25	1.372 (6)	C54—H54	0.9500
C24—H24	0.9500	C55—C56	1.373 (8)
C25—C26	1.393 (6)	C55—H55	0.9500
C25—H25	0.9500	C56—C57	1.387 (6)
C26—C27	1.376 (5)	C56—H56	0.9500
C26—H26	0.9500	C57—H57	0.9500
C4—Pd1—P2	94.05 (11)	C26—C27—H27	120.1
C4—Pd1—P1	91.29 (11)	C22—C27—H27	120.1
P2—Pd1—P1	173.47 (4)	C29—C28—C33	119.1 (3)
C4—Pd1—Br1	178.35 (10)	C29—C28—P1	120.3 (3)
P2—Pd1—Br1	86.05 (3)	C33—C28—P1	120.6 (3)
P1—Pd1—Br1	88.71 (3)	C30—C29—C28	120.1 (4)
C34—P1—C22	103.20 (17)	C30—C29—H29	119.9
C34—P1—C28	104.68 (17)	C28—C29—H29	119.9
C22—P1—C28	103.25 (16)	C31—C30—C29	120.5 (4)
C34—P1—Pd1	111.59 (13)	C31—C30—H30	119.8
C22—P1—Pd1	116.51 (13)	C29—C30—H30	119.8
C28—P1—Pd1	116.12 (13)	C32—C31—C30	119.9 (4)
C40—P2—C52	107.49 (18)	C32—C31—H31	120.0
C40—P2—C46	102.74 (19)	C30—C31—H31	120.0
C52—P2—C46	100.94 (19)	C31—C32—C33	119.9 (4)
C40—P2—Pd1	112.16 (14)	C31—C32—H32	120.0
C52—P2—Pd1	112.72 (16)	C33—C32—H32	120.0
C46—P2—Pd1	119.49 (13)	C32—C33—C28	120.4 (3)
N2—O1—C5	111.4 (3)	C32—C33—H33	119.8
N3—N2—O1	102.8 (3)	C28—C33—H33	119.8
N2—N3—C4	116.5 (3)	C39—C34—C35	119.1 (4)
N2—N3—C14	112.2 (3)	C39—C34—P1	123.5 (3)
C4—N3—C14	130.8 (3)	C35—C34—P1	117.4 (3)
N3—C4—C5	102.1 (3)	C36—C35—C34	119.6 (4)
N3—C4—Pd1	127.2 (3)	C36—C35—H35	120.2
C5—C4—Pd1	130.4 (3)	C34—C35—H35	120.2

Experimenteller Teil

N6—C5—O1	113.0 (3)	C37—C36—C35	120.5 (4)
N6—C5—C4	139.7 (4)	C37—C36—H36	119.7
O1—C5—C4	107.2 (3)	C35—C36—H36	119.7
C5—N6—C7	120.1 (4)	C36—C37—C38	120.1 (4)
O7—C7—N6	126.8 (4)	C36—C37—H37	120.0
O7—C7—C8	118.0 (4)	C38—C37—H37	120.0
N6—C7—C8	115.1 (4)	C37—C38—C39	119.8 (5)
C9—C8—C13	120.1 (4)	C37—C38—H38	120.1
C9—C8—C7	121.8 (4)	C39—C38—H38	120.1
C13—C8—C7	118.0 (4)	C34—C39—C38	120.8 (4)
C8—C9—C10	120.8 (5)	C34—C39—H39	119.6
C8—C9—H9	119.6	C38—C39—H39	119.6
C10—C9—H9	119.6	C41—C40—C45	118.3 (4)
C11—C10—C9	120.0 (5)	C41—C40—P2	117.4 (3)
C11—C10—H10	120.0	C45—C40—P2	124.3 (3)
C9—C10—H10	120.0	C40—C41—C42	121.1 (4)
C10—C11—C12	120.0 (5)	C40—C41—H41	119.4
C10—C11—H11	120.0	C42—C41—H41	119.4
C12—C11—H11	120.0	C43—C42—C41	119.7 (4)
C13—C12—C11	118.4 (5)	C43—C42—H42	120.2
C13—C12—H12	120.8	C41—C42—H42	120.2
C11—C12—H12	120.8	C42—C43—C44	119.8 (4)
C8—C13—C12	120.5 (5)	C42—C43—H43	120.1
C8—C13—H13	119.7	C44—C43—H43	120.1
C12—C13—H13	119.7	C43—C44—C45	120.9 (4)
C19—C14—C15	121.3 (5)	C43—C44—H44	119.5
C19—C14—N3	122.1 (5)	C45—C44—H44	119.5
C15—C14—N3	116.3 (4)	C44—C45—C40	120.1 (4)
C14—C15—C16	116.4 (5)	C44—C45—H45	120.0
C14—C15—H15	121.8	C40—C45—H45	120.0
C16—C15—H15	121.8	C47—C46—C51	119.5 (4)
C17—C16—C15	120.4 (6)	C47—C46—P2	123.1 (3)
C17—C16—H16	119.8	C51—C46—P2	117.4 (4)
C15—C16—H16	119.8	C46—C47—C48	120.7 (4)
C18—C17—C16	123.5 (6)	C46—C47—H47	119.7
C18—C17—H17	118.2	C48—C47—H47	119.7
C16—C17—H17	118.2	C49—C48—C47	118.7 (5)
C17—C18—C19	116.9 (5)	C49—C48—H48	120.6
C17—C18—H18	121.6	C47—C48—H48	120.6
C19—C18—H18	121.6	C50—C49—C48	121.6 (5)
O20—C19—C14	117.2 (5)	C50—C49—H49	119.2
O20—C19—C18	121.5 (5)	C48—C49—H49	119.2
C14—C19—C18	121.2 (5)	C49—C50—C51	119.4 (5)
C19—O20—C21	117.8 (4)	C49—C50—H50	120.3
O20—C21—H21A	109.5	C51—C50—H50	120.3
O20—C21—H21B	109.5	C50—C51—C46	119.9 (5)
H21A—C21—H21B	109.5	C50—C51—H51	120.0

Experimenteller Teil

O20—C21—H21C	109.5	C46—C51—H51	120.0
H21A—C21—H21C	109.5	C53—C52—C57	118.6 (4)
H21B—C21—H21C	109.5	C53—C52—P2	121.4 (3)
C23—C22—C27	119.5 (3)	C57—C52—P2	120.1 (4)
C23—C22—P1	122.0 (3)	C52—C53—C54	120.9 (4)
C27—C22—P1	118.4 (3)	C52—C53—H53	119.6
C22—C23—C24	120.1 (4)	C54—C53—H53	119.6
C22—C23—H23	119.9	C55—C54—C53	119.7 (5)
C24—C23—H23	119.9	C55—C54—H54	120.1
C25—C24—C23	120.1 (4)	C53—C54—H54	120.1
C25—C24—H24	120.0	C54—C55—C56	120.6 (5)
C23—C24—H24	120.0	C54—C55—H55	119.7
C24—C25—C26	120.0 (4)	C56—C55—H55	119.7
C24—C25—H25	120.0	C55—C56—C57	119.6 (5)
C26—C25—H25	120.0	C55—C56—H56	120.2
C27—C26—C25	120.5 (4)	C57—C56—H56	120.2
C27—C26—H26	119.7	C56—C57—C52	120.6 (5)
C25—C26—H26	119.7	C56—C57—H57	119.7
C26—C27—C22	119.8 (4)	C52—C57—H57	119.7
C4—Pd1—P1—C34	-131.29 (16)	C25—C26—C27—C22	0.1 (6)
Br1—Pd1—P1—C34	50.35 (12)	C23—C22—C27—C26	-0.8 (6)
C4—Pd1—P1—C22	-13.14 (17)	P1—C22—C27—C26	-177.6 (3)
Br1—Pd1—P1—C22	168.51 (13)	C34—P1—C28—C29	-96.2 (3)
C4—Pd1—P1—C28	108.86 (16)	C22—P1—C28—C29	156.1 (3)
Br1—Pd1—P1—C28	-69.50 (13)	Pd1—P1—C28—C29	27.3 (3)
C4—Pd1—P2—C40	-120.95 (17)	C34—P1—C28—C33	82.8 (3)
Br1—Pd1—P2—C40	57.40 (13)	C22—P1—C28—C33	-24.9 (4)
C4—Pd1—P2—C52	117.55 (17)	Pd1—P1—C28—C33	-153.6 (3)
Br1—Pd1—P2—C52	-64.10 (14)	C33—C28—C29—C30	-0.6 (6)
C4—Pd1—P2—C46	-0.69 (19)	P1—C28—C29—C30	178.5 (3)
Br1—Pd1—P2—C46	177.66 (16)	C28—C29—C30—C31	1.2 (6)
C5—O1—N2—N3	-0.6 (4)	C29—C30—C31—C32	-0.7 (7)
O1—N2—N3—C4	0.8 (5)	C30—C31—C32—C33	-0.4 (6)
O1—N2—N3—C14	-171.6 (3)	C31—C32—C33—C28	0.9 (6)
N2—N3—C4—C5	-0.7 (5)	C29—C28—C33—C32	-0.5 (6)
C14—N3—C4—C5	170.0 (4)	P1—C28—C33—C32	-179.5 (3)
N2—N3—C4—Pd1	173.0 (3)	C22—P1—C34—C39	94.1 (3)
C14—N3—C4—Pd1	-16.3 (6)	C28—P1—C34—C39	-13.6 (4)
P2—Pd1—C4—N3	80.5 (3)	Pd1—P1—C34—C39	-140.0 (3)
P1—Pd1—C4—N3	-103.2 (3)	C22—P1—C34—C35	-82.7 (3)
P2—Pd1—C4—C5	-107.6 (3)	C28—P1—C34—C35	169.6 (3)
P1—Pd1—C4—C5	68.7 (3)	Pd1—P1—C34—C35	43.2 (3)
N2—O1—C5—N6	-178.2 (3)	C39—C34—C35—C36	-3.1 (5)
N2—O1—C5—C4	0.2 (4)	P1—C34—C35—C36	173.8 (3)
N3—C4—C5—N6	178.0 (5)	C34—C35—C36—C37	1.8 (6)
Pd1—C4—C5—N6	4.6 (8)	C35—C36—C37—C38	0.2 (7)

Experimenteller Teil

N3—C4—C5—O1	0.3 (4)	C36—C37—C38—C39	-0.9 (7)
Pd1—C4—C5—O1	-173.1 (3)	C35—C34—C39—C38	2.5 (6)
O1—C5—N6—C7	-159.4 (4)	P1—C34—C39—C38	-174.3 (3)
C4—C5—N6—C7	22.9 (8)	C37—C38—C39—C34	-0.4 (7)
C5—N6—C7—O7	12.8 (7)	C52—P2—C40—C41	-179.6 (4)
C5—N6—C7—C8	-170.0 (4)	C46—P2—C40—C41	-73.6 (4)
O7—C7—C8—C9	174.3 (4)	Pd1—P2—C40—C41	56.0 (4)
N6—C7—C8—C9	-3.2 (6)	C52—P2—C40—C45	0.4 (4)
O7—C7—C8—C13	-6.3 (6)	C46—P2—C40—C45	106.3 (4)
N6—C7—C8—C13	176.2 (4)	Pd1—P2—C40—C45	-124.1 (4)
C13—C8—C9—C10	0.7 (7)	C45—C40—C41—C42	-2.5 (7)
C7—C8—C9—C10	-179.9 (4)	P2—C40—C41—C42	177.5 (4)
C8—C9—C10—C11	-1.7 (8)	C40—C41—C42—C43	2.3 (7)
C9—C10—C11—C12	-0.1 (9)	C41—C42—C43—C44	-0.6 (7)
C10—C11—C12—C13	2.7 (9)	C42—C43—C44—C45	-0.7 (8)
C9—C8—C13—C12	2.0 (8)	C43—C44—C45—C40	0.5 (8)
C7—C8—C13—C12	-177.4 (5)	C41—C40—C45—C44	1.1 (7)
C11—C12—C13—C8	-3.7 (9)	P2—C40—C45—C44	-178.9 (4)
N2—N3—C14—C19	-114.1 (5)	C40—P2—C46—C47	-3.2 (4)
C4—N3—C14—C19	74.9 (6)	C52—P2—C46—C47	107.8 (4)
N2—N3—C14—C15	60.8 (5)	Pd1—P2—C46—C47	-128.1 (3)
C4—N3—C14—C15	-110.3 (5)	C40—P2—C46—C51	178.1 (3)
C19—C14—C15—C16	-3.9 (6)	C52—P2—C46—C51	-70.9 (3)
N3—C14—C15—C16	-178.9 (3)	Pd1—P2—C46—C51	53.2 (4)
C14—C15—C16—C17	0.3 (7)	C51—C46—C47—C48	-1.2 (6)
C15—C16—C17—C18	1.2 (8)	P2—C46—C47—C48	-179.8 (3)
C16—C17—C18—C19	0.8 (8)	C46—C47—C48—C49	-1.0 (7)
C15—C14—C19—O20	-173.1 (4)	C47—C48—C49—C50	2.9 (8)
N3—C14—C19—O20	1.5 (6)	C48—C49—C50—C51	-2.6 (8)
C15—C14—C19—C18	6.1 (7)	C49—C50—C51—C46	0.4 (7)
N3—C14—C19—C18	-179.2 (4)	C47—C46—C51—C50	1.5 (6)
C17—C18—C19—O20	174.8 (5)	P2—C46—C51—C50	-179.8 (4)
C17—C18—C19—C14	-4.5 (7)	C40—P2—C52—C53	-120.9 (3)
C14—C19—O20—C21	163.2 (5)	C46—P2—C52—C53	131.8 (3)
C18—C19—O20—C21	-16.1 (7)	Pd1—P2—C52—C53	3.2 (4)
C34—P1—C22—C23	15.4 (4)	C40—P2—C52—C57	60.5 (4)
C28—P1—C22—C23	124.2 (3)	C46—P2—C52—C57	-46.8 (4)
Pd1—P1—C22—C23	-107.2 (3)	Pd1—P2—C52—C57	-175.4 (3)
C34—P1—C22—C27	-167.9 (3)	C57—C52—C53—C54	-0.2 (6)
C28—P1—C22—C27	-59.0 (3)	P2—C52—C53—C54	-178.8 (3)
Pd1—P1—C22—C27	69.5 (3)	C52—C53—C54—C55	-0.8 (7)
C27—C22—C23—C24	1.3 (6)	C53—C54—C55—C56	1.3 (8)
P1—C22—C23—C24	178.0 (3)	C54—C55—C56—C57	-0.9 (9)
C22—C23—C24—C25	-1.1 (7)	C55—C56—C57—C52	-0.1 (8)
C23—C24—C25—C26	0.4 (7)	C53—C52—C57—C56	0.6 (7)
C24—C25—C26—C27	0.1 (6)	P2—C52—C57—C56	179.2 (4)

4.8.9 *trans*-Brom-(*N*6-benzoyl-*N*3-(*p*-trifluormethylphenyl)-sydnonimin-4-yl)-*bis*(triphenylphosphin)-palladium(II) mit Brom(**76**)/Chlor(**77**)-Fehlordnung 2:1

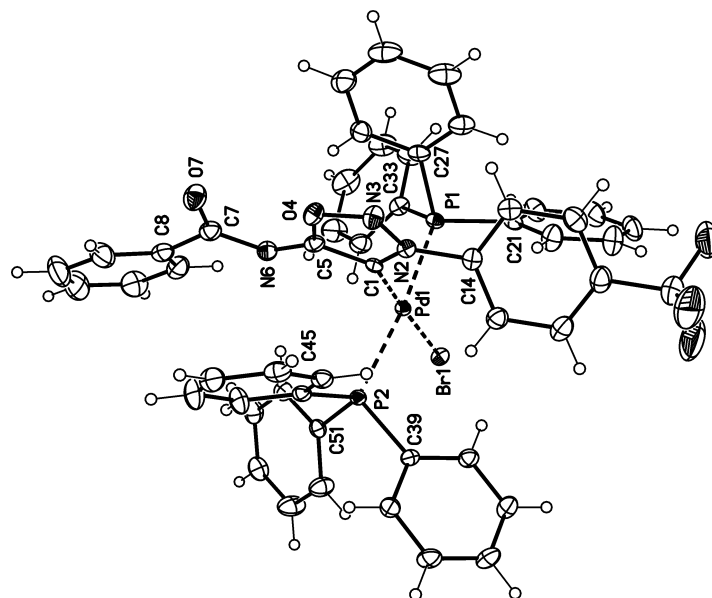


Tabelle 79: Kristalldaten.

$\text{C}_{52}\text{H}_{39}\text{Br}_{0.65}\text{Cl}_{0.35}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$	$F(000) = 2079$
$M_r = 1027.55$	$D_x = 1.490 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$ (no. 14)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 17.6205 (12) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9790 reflections
$b = 12.6090 (8) \text{ \AA}$	$\theta = 2.6\text{--}27.5^\circ$
$c = 21.5550 (15) \text{ \AA}$	$\mu = 1.12 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106.971 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 4580.5 (5) \text{ \AA}^3$	Blocks, yellow
$Z = 4$	$0.45 \times 0.35 \times 0.25 \text{ mm}$

Tabelle 80: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	10569 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	9225 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.029$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -22 \rightarrow 22$
$T_{\text{min}} = 0.663$, $T_{\text{max}} = 0.746$	$k = -16 \rightarrow 16$
124197 measured reflections	$l = -26 \rightarrow 28$

Tabelle 81: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map

Experimenteller Teil

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.029$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.070$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0241P)^2 + 6.7073P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.09$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$
10569 reflections	$\Delta_{\max} = 0.73 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
582 parameters	$\Delta_{\min} = -0.55 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014), $F_c^* = kFc[1 + 0.001x Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: dual	Extinction coefficient: 0.00143 (9)

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 6+1 runs, 830 frames, 10 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> disorder Br/Cl (approx. 2:1)

Tabelle 82: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Pd1	0.54545 (2)	0.75889 (2)	0.26234 (2)	0.01130 (5)	
Br1	0.68971 (17)	0.7464 (3)	0.31214 (18)	0.0154 (2)	0.651 (2)
Cl1	0.6824 (8)	0.7428 (14)	0.3112 (9)	0.0154 (2)	0.349 (2)
C1	0.42807 (12)	0.76381 (14)	0.22417 (9)	0.0144 (3)	
N2	0.37421 (9)	0.68669 (12)	0.22156 (7)	0.0146 (3)	
N3	0.29874 (10)	0.71294 (14)	0.19244 (8)	0.0201 (3)	
O4	0.30416 (8)	0.81759 (11)	0.17536 (7)	0.0203 (3)	
C5	0.38211 (11)	0.84987 (15)	0.19356 (9)	0.0166 (4)	
N6	0.40854 (10)	0.94433 (13)	0.18190 (8)	0.0205 (3)	
C7	0.35800 (12)	1.01885 (17)	0.14809 (10)	0.0214 (4)	
O7	0.28452 (9)	1.01599 (13)	0.13167 (8)	0.0281 (3)	
C8	0.39929 (13)	1.11335 (17)	0.12932 (10)	0.0236 (4)	
C9	0.47588 (14)	1.14113 (18)	0.16446 (11)	0.0285 (5)	
H9	0.5044	1.0993	0.2003	0.034*	
C10	0.51072 (16)	1.2313 (2)	0.14662 (13)	0.0353 (5)	
H10	0.5633	1.2507	0.1702	0.042*	
C11	0.46875 (17)	1.2919 (2)	0.09500 (14)	0.0423 (6)	
H11	0.4925	1.3535	0.0833	0.051*	
C12	0.39263 (18)	1.2642 (2)	0.05991 (14)	0.0435 (7)	
H12	0.3639	1.3068	0.0245	0.052*	
C13	0.35839 (15)	1.1741 (2)	0.07666 (12)	0.0334 (5)	
H13	0.3065	1.1537	0.0519	0.040*	

Experimenteller Teil

C14	0.38745 (11)	0.58027 (15)	0.24570 (9)	0.0173 (4)	
C15	0.34075 (12)	0.53960 (16)	0.28147 (10)	0.0204 (4)	
H15	0.2996	0.5811	0.2894	0.024*	
C16	0.35489 (13)	0.43720 (17)	0.30557 (10)	0.0249 (4)	
H16	0.3233	0.4081	0.3303	0.030*	
C17	0.41477 (14)	0.37748 (17)	0.29363 (11)	0.0267 (5)	
C18	0.46147 (14)	0.41868 (17)	0.25766 (11)	0.0280 (5)	
H18	0.5025	0.3770	0.2497	0.034*	
C19	0.44790 (12)	0.52134 (16)	0.23333 (10)	0.0219 (4)	
H19	0.4795	0.5506	0.2086	0.026*	
C20	0.42804 (18)	0.26566 (19)	0.31875 (14)	0.0387 (6)	
F1	0.38104 (13)	0.19683 (13)	0.27800 (11)	0.0635 (5)	
F2	0.50135 (12)	0.23180 (15)	0.32424 (12)	0.0683 (6)	
F3	0.41320 (19)	0.25345 (14)	0.37425 (11)	0.0864 (9)	
P1	0.53385 (3)	0.79874 (4)	0.36428 (2)	0.01403 (10)	
C21	0.57205 (11)	0.69211 (16)	0.42165 (9)	0.0177 (4)	
C22	0.62811 (13)	0.70800 (19)	0.48152 (10)	0.0254 (4)	
H22	0.6462	0.7777	0.4949	0.031*	
C23	0.65772 (14)	0.6225 (2)	0.52177 (11)	0.0316 (5)	
H23	0.6968	0.6339	0.5621	0.038*	
C24	0.63105 (14)	0.5211 (2)	0.50393 (11)	0.0309 (5)	
H24	0.6508	0.4632	0.5322	0.037*	
C25	0.57531 (15)	0.50403 (19)	0.44462 (12)	0.0333 (5)	
H25	0.5566	0.4343	0.4321	0.040*	
C26	0.54667 (14)	0.58891 (18)	0.40340 (11)	0.0279 (5)	
H26	0.5093	0.5765	0.3623	0.034*	
C27	0.43302 (11)	0.82534 (16)	0.36633 (9)	0.0176 (4)	
C28	0.39994 (13)	0.92358 (18)	0.34422 (10)	0.0247 (4)	
H28	0.4315	0.9766	0.3324	0.030*	
C29	0.32096 (14)	0.9444 (2)	0.33932 (11)	0.0317 (5)	
H29	0.2990	1.0122	0.3253	0.038*	
C30	0.27429 (13)	0.8666 (2)	0.35480 (11)	0.0334 (5)	
H30	0.2201	0.8805	0.3507	0.040*	
C31	0.30627 (13)	0.7689 (2)	0.37620 (12)	0.0314 (5)	
H31	0.2739	0.7154	0.3864	0.038*	
C32	0.38597 (13)	0.74806 (17)	0.38293 (11)	0.0239 (4)	
H32	0.4082	0.6812	0.3988	0.029*	
C33	0.58467 (11)	0.92081 (15)	0.39769 (9)	0.0181 (4)	
C34	0.62707 (13)	0.97849 (17)	0.36391 (11)	0.0246 (4)	
H34	0.6319	0.9525	0.3238	0.029*	
C35	0.66241 (15)	1.07406 (19)	0.38874 (13)	0.0342 (5)	
H35	0.6909	1.1136	0.3654	0.041*	
C36	0.65619 (15)	1.1117 (2)	0.44731 (13)	0.0364 (6)	
H36	0.6812	1.1764	0.4645	0.044*	
C37	0.61359 (14)	1.0553 (2)	0.48092 (11)	0.0321 (5)	
H37	0.6092	1.0814	0.5211	0.039*	
C38	0.57724 (13)	0.96061 (18)	0.45612 (10)	0.0256 (4)	

Experimenteller Teil

H38	0.5472	0.9227	0.4789	0.031*	
P2	0.56003 (3)	0.74260 (4)	0.15855 (2)	0.01258 (9)	
C39	0.59167 (11)	0.61300 (14)	0.13895 (9)	0.0146 (3)	
C40	0.63581 (12)	0.54710 (16)	0.18838 (10)	0.0189 (4)	
H40	0.6445	0.5670	0.2324	0.023*	
C41	0.66707 (12)	0.45290 (16)	0.17362 (10)	0.0225 (4)	
H41	0.6969	0.4082	0.2075	0.027*	
C42	0.65471 (13)	0.42395 (17)	0.10925 (10)	0.0245 (4)	
H42	0.6770	0.3600	0.0991	0.029*	
C43	0.60986 (13)	0.48809 (17)	0.05975 (10)	0.0233 (4)	
H43	0.6009	0.4676	0.0158	0.028*	
C44	0.57796 (12)	0.58229 (16)	0.07444 (9)	0.0185 (4)	
H44	0.5468	0.6258	0.0405	0.022*	
C45	0.47361 (11)	0.77232 (15)	0.09036 (9)	0.0155 (4)	
C46	0.40844 (12)	0.70384 (16)	0.07759 (9)	0.0186 (4)	
H46	0.4112	0.6416	0.1030	0.022*	
C47	0.33990 (13)	0.72619 (18)	0.02819 (10)	0.0234 (4)	
H47	0.2958	0.6793	0.0198	0.028*	
C48	0.33558 (13)	0.81685 (19)	-0.00903 (10)	0.0280 (5)	
H48	0.2887	0.8320	-0.0430	0.034*	
C49	0.39942 (15)	0.8850 (2)	0.00333 (11)	0.0333 (5)	
H49	0.3963	0.9472	-0.0222	0.040*	
C50	0.46854 (13)	0.86324 (18)	0.05292 (10)	0.0258 (4)	
H50	0.5123	0.9106	0.0612	0.031*	
C51	0.63632 (11)	0.83329 (15)	0.14971 (9)	0.0155 (4)	
C52	0.63490 (12)	0.93743 (16)	0.17132 (10)	0.0200 (4)	
H52	0.5950	0.9589	0.1903	0.024*	
C53	0.69149 (13)	1.00953 (16)	0.16522 (10)	0.0239 (4)	
H53	0.6899	1.0806	0.1795	0.029*	
C54	0.75044 (13)	0.97865 (17)	0.13844 (10)	0.0244 (4)	
H54	0.7895	1.0281	0.1347	0.029*	
C55	0.75223 (14)	0.87576 (19)	0.11718 (13)	0.0317 (5)	
H55	0.7927	0.8544	0.0988	0.038*	
C56	0.69502 (13)	0.80303 (17)	0.12245 (11)	0.0262 (4)	
H56	0.6963	0.7325	0.1073	0.031*	

Tabelle 83: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0.01108 (7)	0.01295 (7)	0.00946 (7)	-0.00028 (5)	0.00235 (5)	-0.00127 (5)
Br1	0.0108 (6)	0.0166 (3)	0.01719 (18)	-0.0003 (4)	0.0017 (4)	-0.00156 (18)
Cl1	0.0108 (6)	0.0166 (3)	0.01719 (18)	-0.0003 (4)	0.0017 (4)	-0.00156 (18)
C1	0.0201 (9)	0.0156 (8)	0.0091 (8)	0.0021 (7)	0.0069 (7)	-0.0010 (6)
N2	0.0137 (7)	0.0157 (7)	0.0136 (7)	0.0001 (6)	0.0026 (6)	-0.0013 (6)
N3	0.0147 (8)	0.0196 (8)	0.0231 (9)	-0.0007 (6)	0.0013 (7)	0.0011 (7)
O4	0.0167 (7)	0.0196 (7)	0.0222 (7)	0.0030 (5)	0.0021 (6)	0.0008 (5)
C5	0.0161 (9)	0.0198 (9)	0.0134 (8)	0.0023 (7)	0.0034 (7)	-0.0034 (7)
N6	0.0252 (9)	0.0190 (8)	0.0179 (8)	0.0024 (7)	0.0075 (7)	-0.0007 (6)

Experimenteller Teil

C7	0.0219 (10)	0.0230 (10)	0.0190 (9)	0.0020 (8)	0.0058 (8)	-0.0031 (8)
O7	0.0211 (8)	0.0281 (8)	0.0326 (8)	0.0023 (6)	0.0041 (6)	0.0043 (7)
C8	0.0272 (11)	0.0215 (10)	0.0252 (10)	0.0032 (8)	0.0124 (9)	-0.0027 (8)
C9	0.0301 (11)	0.0242 (11)	0.0305 (12)	0.0041 (9)	0.0079 (9)	-0.0012 (9)
C10	0.0325 (13)	0.0325 (12)	0.0417 (14)	-0.0067 (10)	0.0125 (11)	-0.0029 (11)
C11	0.0448 (15)	0.0366 (14)	0.0497 (16)	-0.0058 (12)	0.0205 (13)	0.0116 (12)
C12	0.0425 (15)	0.0507 (16)	0.0398 (15)	0.0004 (12)	0.0158 (12)	0.0222 (12)
C13	0.0282 (12)	0.0440 (14)	0.0293 (12)	0.0004 (10)	0.0106 (10)	0.0069 (10)
C14	0.0181 (9)	0.0164 (9)	0.0148 (9)	-0.0020 (7)	0.0006 (7)	-0.0021 (7)
C15	0.0169 (9)	0.0232 (10)	0.0201 (10)	-0.0021 (7)	0.0039 (8)	-0.0036 (8)
C16	0.0254 (11)	0.0256 (11)	0.0236 (10)	-0.0070 (8)	0.0070 (9)	-0.0007 (8)
C17	0.0349 (12)	0.0193 (10)	0.0239 (11)	0.0000 (9)	0.0053 (9)	-0.0004 (8)
C18	0.0311 (12)	0.0205 (10)	0.0325 (12)	0.0044 (9)	0.0093 (10)	-0.0007 (9)
C19	0.0231 (10)	0.0205 (10)	0.0223 (10)	0.0005 (8)	0.0066 (8)	-0.0013 (8)
C20	0.0545 (17)	0.0225 (11)	0.0435 (15)	0.0048 (11)	0.0216 (13)	0.0055 (10)
F1	0.0831 (14)	0.0240 (8)	0.0849 (14)	-0.0084 (8)	0.0270 (11)	-0.0018 (8)
F2	0.0591 (12)	0.0442 (10)	0.1000 (17)	0.0230 (9)	0.0206 (11)	0.0328 (10)
F3	0.180 (3)	0.0402 (10)	0.0627 (13)	0.0372 (13)	0.0731 (16)	0.0260 (9)
P1	0.0139 (2)	0.0175 (2)	0.0102 (2)	-0.00092 (17)	0.00280 (17)	-0.00210 (17)
C21	0.0157 (9)	0.0248 (10)	0.0133 (9)	0.0001 (7)	0.0054 (7)	0.0012 (7)
C22	0.0221 (10)	0.0328 (12)	0.0186 (10)	-0.0039 (9)	0.0016 (8)	0.0030 (9)
C23	0.0265 (11)	0.0459 (14)	0.0179 (10)	0.0006 (10)	-0.0006 (9)	0.0079 (9)
C24	0.0292 (12)	0.0370 (13)	0.0260 (11)	0.0048 (10)	0.0073 (9)	0.0144 (10)
C25	0.0360 (13)	0.0255 (11)	0.0335 (13)	0.0019 (10)	0.0023 (10)	0.0072 (9)
C26	0.0303 (12)	0.0249 (11)	0.0222 (11)	0.0008 (9)	-0.0022 (9)	0.0002 (8)
C27	0.0171 (9)	0.0243 (10)	0.0108 (8)	-0.0006 (7)	0.0033 (7)	-0.0062 (7)
C28	0.0213 (10)	0.0312 (11)	0.0214 (10)	0.0034 (8)	0.0057 (8)	0.0043 (8)
C29	0.0248 (11)	0.0438 (14)	0.0239 (11)	0.0120 (10)	0.0033 (9)	0.0035 (10)
C30	0.0151 (10)	0.0570 (16)	0.0263 (11)	0.0021 (10)	0.0034 (9)	-0.0119 (11)
C31	0.0210 (11)	0.0386 (13)	0.0373 (13)	-0.0106 (9)	0.0129 (10)	-0.0149 (10)
C32	0.0225 (10)	0.0238 (10)	0.0276 (11)	-0.0057 (8)	0.0108 (9)	-0.0102 (8)
C33	0.0169 (9)	0.0187 (9)	0.0168 (9)	-0.0010 (7)	0.0019 (7)	-0.0049 (7)
C34	0.0280 (11)	0.0222 (10)	0.0254 (11)	-0.0024 (8)	0.0107 (9)	-0.0049 (8)
C35	0.0381 (13)	0.0256 (11)	0.0432 (14)	-0.0098 (10)	0.0184 (11)	-0.0078 (10)
C36	0.0361 (13)	0.0264 (12)	0.0432 (14)	-0.0088 (10)	0.0060 (11)	-0.0161 (10)
C37	0.0327 (12)	0.0358 (13)	0.0262 (11)	-0.0050 (10)	0.0058 (10)	-0.0178 (10)
C38	0.0257 (11)	0.0319 (11)	0.0195 (10)	-0.0052 (9)	0.0069 (8)	-0.0083 (9)
P2	0.0130 (2)	0.0142 (2)	0.0104 (2)	0.00079 (16)	0.00311 (17)	-0.00084 (16)
C39	0.0142 (8)	0.0139 (8)	0.0170 (9)	-0.0007 (7)	0.0062 (7)	-0.0022 (7)
C40	0.0205 (9)	0.0191 (9)	0.0165 (9)	0.0014 (7)	0.0045 (7)	-0.0029 (7)
C41	0.0229 (10)	0.0194 (10)	0.0226 (10)	0.0036 (8)	0.0025 (8)	-0.0013 (8)
C42	0.0257 (11)	0.0201 (10)	0.0266 (11)	0.0040 (8)	0.0059 (9)	-0.0074 (8)
C43	0.0266 (11)	0.0244 (10)	0.0180 (10)	0.0015 (8)	0.0049 (8)	-0.0082 (8)
C44	0.0194 (9)	0.0194 (9)	0.0158 (9)	-0.0001 (7)	0.0036 (7)	-0.0011 (7)
C45	0.0160 (9)	0.0199 (9)	0.0105 (8)	0.0035 (7)	0.0035 (7)	-0.0017 (7)
C46	0.0199 (9)	0.0209 (9)	0.0147 (9)	0.0012 (7)	0.0047 (7)	-0.0035 (7)
C47	0.0193 (10)	0.0314 (11)	0.0180 (10)	0.0013 (8)	0.0030 (8)	-0.0075 (8)

Experimenteller Teil

C48	0.0235 (11)	0.0384 (12)	0.0179 (10)	0.0089 (9)	-0.0004 (8)	-0.0009 (9)
C49	0.0339 (13)	0.0353 (13)	0.0253 (11)	0.0041 (10)	0.0003 (10)	0.0114 (10)
C50	0.0250 (11)	0.0293 (11)	0.0200 (10)	-0.0011 (9)	0.0016 (8)	0.0077 (8)
C51	0.0164 (9)	0.0169 (9)	0.0123 (8)	-0.0008 (7)	0.0024 (7)	0.0007 (7)
C52	0.0224 (10)	0.0179 (9)	0.0200 (9)	0.0002 (8)	0.0069 (8)	-0.0002 (7)
C53	0.0279 (11)	0.0169 (9)	0.0255 (10)	-0.0029 (8)	0.0055 (9)	0.0006 (8)
C54	0.0224 (10)	0.0251 (10)	0.0242 (10)	-0.0077 (8)	0.0045 (8)	0.0026 (8)
C55	0.0253 (11)	0.0327 (12)	0.0436 (14)	-0.0053 (9)	0.0201 (10)	-0.0069 (10)
C56	0.0260 (11)	0.0212 (10)	0.0354 (12)	-0.0040 (8)	0.0154 (9)	-0.0073 (9)

Tabelle 84: Geometrische Parameter (Å, °).

Pd1—C1	1.991 (2)	C28—C29	1.390 (3)
Pd1—P1	2.3206 (5)	C28—H28	0.9500
Pd1—P2	2.3343 (5)	C29—C30	1.382 (4)
Pd1—Cl1	2.344 (14)	C29—H29	0.9500
Pd1—Br1	2.459 (3)	C30—C31	1.377 (4)
C1—N2	1.348 (2)	C30—H30	0.9500
C1—C5	1.399 (3)	C31—C32	1.394 (3)
N2—N3	1.336 (2)	C31—H31	0.9500
N2—C14	1.433 (2)	C32—H32	0.9500
N3—O4	1.381 (2)	C33—C34	1.391 (3)
O4—C5	1.375 (2)	C33—C38	1.397 (3)
C5—N6	1.329 (3)	C34—C35	1.390 (3)
N6—C7	1.352 (3)	C34—H34	0.9500
C7—O7	1.239 (3)	C35—C36	1.383 (4)
C7—C8	1.511 (3)	C35—H35	0.9500
C8—C13	1.384 (3)	C36—C37	1.383 (4)
C8—C9	1.386 (3)	C36—H36	0.9500
C9—C10	1.398 (3)	C37—C38	1.386 (3)
C9—H9	0.9500	C37—H37	0.9500
C10—C11	1.374 (4)	C38—H38	0.9500
C10—H10	0.9500	P2—C39	1.8157 (19)
C11—C12	1.379 (4)	P2—C51	1.8167 (19)
C11—H11	0.9500	P2—C45	1.8203 (19)
C12—C13	1.383 (4)	C39—C44	1.395 (3)
C12—H12	0.9500	C39—C40	1.395 (3)
C13—H13	0.9500	C40—C41	1.385 (3)
C14—C15	1.380 (3)	C40—H40	0.9500
C14—C19	1.387 (3)	C41—C42	1.389 (3)
C15—C16	1.387 (3)	C41—H41	0.9500
C15—H15	0.9500	C42—C43	1.387 (3)
C16—C17	1.380 (3)	C42—H42	0.9500
C16—H16	0.9500	C43—C44	1.390 (3)
C17—C18	1.386 (3)	C43—H43	0.9500
C17—C20	1.504 (3)	C44—H44	0.9500
C18—C19	1.391 (3)	C45—C50	1.390 (3)
C18—H18	0.9500	C45—C46	1.398 (3)

Experimenteller Teil

C19—H19	0.9500	C46—C47	1.386 (3)
C20—F3	1.306 (3)	C46—H46	0.9500
C20—F2	1.333 (3)	C47—C48	1.386 (3)
C20—F1	1.337 (3)	C47—H47	0.9500
P1—C21	1.818 (2)	C48—C49	1.378 (3)
P1—C33	1.820 (2)	C48—H48	0.9500
P1—C27	1.821 (2)	C49—C50	1.393 (3)
C21—C22	1.392 (3)	C49—H49	0.9500
C21—C26	1.395 (3)	C50—H50	0.9500
C22—C23	1.387 (3)	C51—C56	1.384 (3)
C22—H22	0.9500	C51—C52	1.396 (3)
C23—C24	1.377 (4)	C52—C53	1.384 (3)
C23—H23	0.9500	C52—H52	0.9500
C24—C25	1.383 (3)	C53—C54	1.383 (3)
C24—H24	0.9500	C53—H53	0.9500
C25—C26	1.388 (3)	C54—C55	1.379 (3)
C25—H25	0.9500	C54—H54	0.9500
C26—H26	0.9500	C55—C56	1.392 (3)
C27—C32	1.392 (3)	C55—H55	0.9500
C27—C28	1.392 (3)	C56—H56	0.9500
C1—Pd1—P1	90.95 (5)	C29—C28—C27	120.3 (2)
C1—Pd1—P2	89.91 (5)	C29—C28—H28	119.9
P1—Pd1—P2	172.465 (18)	C27—C28—H28	119.9
C1—Pd1—Cl1	176.1 (4)	C30—C29—C28	120.1 (2)
P1—Pd1—Cl1	87.5 (4)	C30—C29—H29	120.0
P2—Pd1—Cl1	92.1 (4)	C28—C29—H29	120.0
C1—Pd1—Br1	177.62 (10)	C31—C30—C29	120.1 (2)
P1—Pd1—Br1	88.06 (9)	C31—C30—H30	119.9
P2—Pd1—Br1	91.37 (9)	C29—C30—H30	119.9
N2—C1—C5	103.67 (16)	C30—C31—C32	120.3 (2)
N2—C1—Pd1	128.93 (14)	C30—C31—H31	119.8
C5—C1—Pd1	127.41 (14)	C32—C31—H31	119.8
N3—N2—C1	115.65 (16)	C27—C32—C31	119.9 (2)
N3—N2—C14	115.89 (15)	C27—C32—H32	120.0
C1—N2—C14	128.46 (16)	C31—C32—H32	120.0
N2—N3—O4	103.02 (14)	C34—C33—C38	119.34 (19)
C5—O4—N3	110.35 (14)	C34—C33—P1	120.82 (15)
N6—C5—O4	125.95 (17)	C38—C33—P1	119.72 (16)
N6—C5—C1	126.71 (18)	C35—C34—C33	120.0 (2)
O4—C5—C1	107.30 (16)	C35—C34—H34	120.0
C5—N6—C7	120.84 (18)	C33—C34—H34	120.0
O7—C7—N6	127.1 (2)	C36—C35—C34	120.2 (2)
O7—C7—C8	119.40 (19)	C36—C35—H35	119.9
N6—C7—C8	113.54 (18)	C34—C35—H35	119.9
C13—C8—C9	119.9 (2)	C35—C36—C37	120.1 (2)
C13—C8—C7	118.7 (2)	C35—C36—H36	119.9

Experimenteller Teil

C9—C8—C7	121.4 (2)	C37—C36—H36	119.9
C8—C9—C10	119.4 (2)	C36—C37—C38	120.1 (2)
C8—C9—H9	120.3	C36—C37—H37	120.0
C10—C9—H9	120.3	C38—C37—H37	120.0
C11—C10—C9	119.9 (2)	C37—C38—C33	120.2 (2)
C11—C10—H10	120.0	C37—C38—H38	119.9
C9—C10—H10	120.0	C33—C38—H38	119.9
C10—C11—C12	120.7 (2)	C39—P2—C51	104.79 (9)
C10—C11—H11	119.6	C39—P2—C45	103.81 (9)
C12—C11—H11	119.6	C51—P2—C45	104.83 (9)
C11—C12—C13	119.6 (2)	C39—P2—Pd1	115.42 (6)
C11—C12—H12	120.2	C51—P2—Pd1	109.69 (6)
C13—C12—H12	120.2	C45—P2—Pd1	117.10 (6)
C12—C13—C8	120.4 (2)	C44—C39—C40	119.44 (17)
C12—C13—H13	119.8	C44—C39—P2	120.41 (15)
C8—C13—H13	119.8	C40—C39—P2	119.93 (14)
C15—C14—C19	121.66 (19)	C41—C40—C39	120.39 (18)
C15—C14—N2	119.35 (18)	C41—C40—H40	119.8
C19—C14—N2	118.98 (18)	C39—C40—H40	119.8
C14—C15—C16	118.95 (19)	C40—C41—C42	119.86 (19)
C14—C15—H15	120.5	C40—C41—H41	120.1
C16—C15—H15	120.5	C42—C41—H41	120.1
C17—C16—C15	120.1 (2)	C43—C42—C41	120.20 (19)
C17—C16—H16	120.0	C43—C42—H42	119.9
C15—C16—H16	120.0	C41—C42—H42	119.9
C16—C17—C18	120.7 (2)	C42—C43—C44	120.03 (19)
C16—C17—C20	119.4 (2)	C42—C43—H43	120.0
C18—C17—C20	119.8 (2)	C44—C43—H43	120.0
C17—C18—C19	119.7 (2)	C43—C44—C39	120.04 (18)
C17—C18—H18	120.2	C43—C44—H44	120.0
C19—C18—H18	120.2	C39—C44—H44	120.0
C14—C19—C18	118.9 (2)	C50—C45—C46	119.03 (18)
C14—C19—H19	120.5	C50—C45—P2	122.38 (16)
C18—C19—H19	120.5	C46—C45—P2	118.50 (15)
F3—C20—F2	109.2 (3)	C47—C46—C45	120.45 (19)
F3—C20—F1	105.9 (2)	C47—C46—H46	119.8
F2—C20—F1	104.4 (2)	C45—C46—H46	119.8
F3—C20—C17	112.9 (2)	C48—C47—C46	120.1 (2)
F2—C20—C17	112.2 (2)	C48—C47—H47	120.0
F1—C20—C17	111.8 (2)	C46—C47—H47	120.0
C21—P1—C33	108.34 (9)	C49—C48—C47	119.9 (2)
C21—P1—C27	106.86 (9)	C49—C48—H48	120.1
C33—P1—C27	101.85 (9)	C47—C48—H48	120.1
C21—P1—Pd1	111.50 (6)	C48—C49—C50	120.5 (2)
C33—P1—Pd1	112.86 (7)	C48—C49—H49	119.8
C27—P1—Pd1	114.77 (6)	C50—C49—H49	119.8
C22—C21—C26	118.57 (19)	C45—C50—C49	120.1 (2)

Experimenteller Teil

C22—C21—P1	123.09 (16)	C45—C50—H50	120.0
C26—C21—P1	118.27 (15)	C49—C50—H50	120.0
C23—C22—C21	120.2 (2)	C56—C51—C52	119.30 (18)
C23—C22—H22	119.9	C56—C51—P2	122.58 (15)
C21—C22—H22	119.9	C52—C51—P2	118.12 (15)
C24—C23—C22	120.8 (2)	C53—C52—C51	120.19 (19)
C24—C23—H23	119.6	C53—C52—H52	119.9
C22—C23—H23	119.6	C51—C52—H52	119.9
C23—C24—C25	119.7 (2)	C54—C53—C52	120.3 (2)
C23—C24—H24	120.2	C54—C53—H53	119.9
C25—C24—H24	120.2	C52—C53—H53	119.9
C24—C25—C26	119.9 (2)	C55—C54—C53	119.7 (2)
C24—C25—H25	120.0	C55—C54—H54	120.1
C26—C25—H25	120.0	C53—C54—H54	120.1
C25—C26—C21	120.8 (2)	C54—C55—C56	120.3 (2)
C25—C26—H26	119.6	C54—C55—H55	119.8
C21—C26—H26	119.6	C56—C55—H55	119.8
C32—C27—C28	119.30 (19)	C51—C56—C55	120.1 (2)
C32—C27—P1	122.39 (16)	C51—C56—H56	119.9
C28—C27—P1	118.00 (16)	C55—C56—H56	119.9
P1—Pd1—C1—N2	-84.81 (16)	Pd1—P1—C27—C32	96.82 (16)
P2—Pd1—C1—N2	102.68 (16)	C21—P1—C27—C28	159.13 (16)
P1—Pd1—C1—C5	95.04 (16)	C33—P1—C27—C28	45.58 (17)
P2—Pd1—C1—C5	-77.47 (16)	Pd1—P1—C27—C28	-76.70 (16)
C5—C1—N2—N3	0.4 (2)	C32—C27—C28—C29	0.5 (3)
Pd1—C1—N2—N3	-179.76 (13)	P1—C27—C28—C29	174.26 (17)
C5—C1—N2—C14	-179.94 (17)	C27—C28—C29—C30	-1.7 (3)
Pd1—C1—N2—C14	-0.1 (3)	C28—C29—C30—C31	1.1 (4)
C1—N2—N3—O4	-0.9 (2)	C29—C30—C31—C32	0.6 (4)
C14—N2—N3—O4	179.37 (15)	C28—C27—C32—C31	1.2 (3)
N2—N3—O4—C5	1.08 (19)	P1—C27—C32—C31	-172.29 (16)
N3—O4—C5—N6	176.87 (18)	C30—C31—C32—C27	-1.7 (3)
N3—O4—C5—C1	-0.9 (2)	C21—P1—C33—C34	122.07 (17)
N2—C1—C5—N6	-177.42 (18)	C27—P1—C33—C34	-125.49 (18)
Pd1—C1—C5—N6	2.7 (3)	Pd1—P1—C33—C34	-1.91 (19)
N2—C1—C5—O4	0.36 (19)	C21—P1—C33—C38	-61.76 (19)
Pd1—C1—C5—O4	-179.53 (12)	C27—P1—C33—C38	50.68 (19)
O4—C5—N6—C7	-1.6 (3)	Pd1—P1—C33—C38	174.26 (15)
C1—C5—N6—C7	175.74 (18)	C38—C33—C34—C35	0.8 (3)
C5—N6—C7—O7	9.7 (3)	P1—C33—C34—C35	177.00 (18)
C5—N6—C7—C8	-169.82 (17)	C33—C34—C35—C36	0.6 (4)
O7—C7—C8—C13	-23.0 (3)	C34—C35—C36—C37	-1.1 (4)
N6—C7—C8—C13	156.6 (2)	C35—C36—C37—C38	0.2 (4)
O7—C7—C8—C9	155.6 (2)	C36—C37—C38—C33	1.2 (4)
N6—C7—C8—C9	-24.9 (3)	C34—C33—C38—C37	-1.7 (3)
C13—C8—C9—C10	0.7 (3)	P1—C33—C38—C37	-177.92 (18)

Experimenteller Teil

C7—C8—C9—C10	-177.8 (2)	C1—Pd1—P2—C39	-108.39 (8)
C8—C9—C10—C11	0.5 (4)	Cl1—Pd1—P2—C39	68.2 (4)
C9—C10—C11—C12	-0.7 (4)	Br1—Pd1—P2—C39	69.59 (11)
C10—C11—C12—C13	-0.4 (5)	C1—Pd1—P2—C51	133.55 (8)
C11—C12—C13—C8	1.7 (4)	Cl1—Pd1—P2—C51	-49.8 (4)
C9—C8—C13—C12	-1.8 (4)	Br1—Pd1—P2—C51	-48.46 (11)
C7—C8—C13—C12	176.8 (2)	C1—Pd1—P2—C45	14.31 (9)
N3—N2—C14—C15	-47.1 (2)	Cl1—Pd1—P2—C45	-169.1 (4)
C1—N2—C14—C15	133.2 (2)	Br1—Pd1—P2—C45	-167.71 (11)
N3—N2—C14—C19	133.91 (19)	C51—P2—C39—C44	-80.27 (17)
C1—N2—C14—C19	-45.8 (3)	C45—P2—C39—C44	29.46 (17)
C19—C14—C15—C16	0.0 (3)	Pd1—P2—C39—C44	158.98 (13)
N2—C14—C15—C16	-178.89 (17)	C51—P2—C39—C40	94.31 (16)
C14—C15—C16—C17	-0.1 (3)	C45—P2—C39—C40	-155.96 (16)
C15—C16—C17—C18	0.1 (3)	Pd1—P2—C39—C40	-26.44 (17)
C15—C16—C17—C20	-178.5 (2)	C44—C39—C40—C41	1.2 (3)
C16—C17—C18—C19	0.0 (3)	P2—C39—C40—C41	-173.43 (16)
C20—C17—C18—C19	178.6 (2)	C39—C40—C41—C42	0.2 (3)
C15—C14—C19—C18	0.1 (3)	C40—C41—C42—C43	-1.3 (3)
N2—C14—C19—C18	178.99 (18)	C41—C42—C43—C44	0.8 (3)
C17—C18—C19—C14	-0.1 (3)	C42—C43—C44—C39	0.6 (3)
C16—C17—C20—F3	-33.9 (4)	C40—C39—C44—C43	-1.6 (3)
C18—C17—C20—F3	147.4 (3)	P2—C39—C44—C43	172.96 (16)
C16—C17—C20—F2	-157.8 (2)	C39—P2—C45—C50	-123.40 (17)
C18—C17—C20—F2	23.6 (3)	C51—P2—C45—C50	-13.70 (19)
C16—C17—C20—F1	85.3 (3)	Pd1—P2—C45—C50	108.10 (17)
C18—C17—C20—F1	-93.3 (3)	C39—P2—C45—C46	60.12 (16)
C1—Pd1—P1—C21	117.66 (9)	C51—P2—C45—C46	169.81 (15)
Cl1—Pd1—P1—C21	-58.7 (4)	Pd1—P2—C45—C46	-68.38 (16)
Br1—Pd1—P1—C21	-60.18 (11)	C50—C45—C46—C47	0.2 (3)
C1—Pd1—P1—C33	-120.13 (9)	P2—C45—C46—C47	176.80 (15)
Cl1—Pd1—P1—C33	63.5 (4)	C45—C46—C47—C48	0.1 (3)
Br1—Pd1—P1—C33	62.04 (11)	C46—C47—C48—C49	-0.3 (3)
C1—Pd1—P1—C27	-4.02 (9)	C47—C48—C49—C50	0.2 (4)
Cl1—Pd1—P1—C27	179.6 (4)	C46—C45—C50—C49	-0.3 (3)
Br1—Pd1—P1—C27	178.15 (11)	P2—C45—C50—C49	-176.72 (18)
C33—P1—C21—C22	2.7 (2)	C48—C49—C50—C45	0.1 (4)
C27—P1—C21—C22	-106.37 (18)	C39—P2—C51—C56	9.9 (2)
Pd1—P1—C21—C22	127.47 (16)	C45—P2—C51—C56	-99.11 (18)
C33—P1—C21—C26	-174.21 (17)	Pd1—P2—C51—C56	134.35 (16)
C27—P1—C21—C26	76.73 (18)	C39—P2—C51—C52	-170.27 (15)
Pd1—P1—C21—C26	-49.42 (18)	C45—P2—C51—C52	80.75 (16)
C26—C21—C22—C23	0.0 (3)	Pd1—P2—C51—C52	-45.79 (16)
P1—C21—C22—C23	-176.86 (17)	C56—C51—C52—C53	0.3 (3)
C21—C22—C23—C24	-1.4 (4)	P2—C51—C52—C53	-179.59 (16)
C22—C23—C24—C25	1.3 (4)	C51—C52—C53—C54	-0.8 (3)
C23—C24—C25—C26	0.1 (4)	C52—C53—C54—C55	0.6 (3)

Experimenteller Teil

C24—C25—C26—C21	-1.5 (4)	C53—C54—C55—C56	0.1 (4)
C22—C21—C26—C25	1.4 (3)	C52—C51—C56—C55	0.4 (3)
P1—C21—C26—C25	178.46 (19)	P2—C51—C56—C55	-179.69 (18)
C21—P1—C27—C32	-27.35 (19)	C54—C55—C56—C51	-0.6 (4)
C33—P1—C27—C32	-140.89 (17)		

4.8.10 *trans*-Chlor-(*N*6-benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-*bis*(triphenylphosphin)-palladium(II) (**80**)

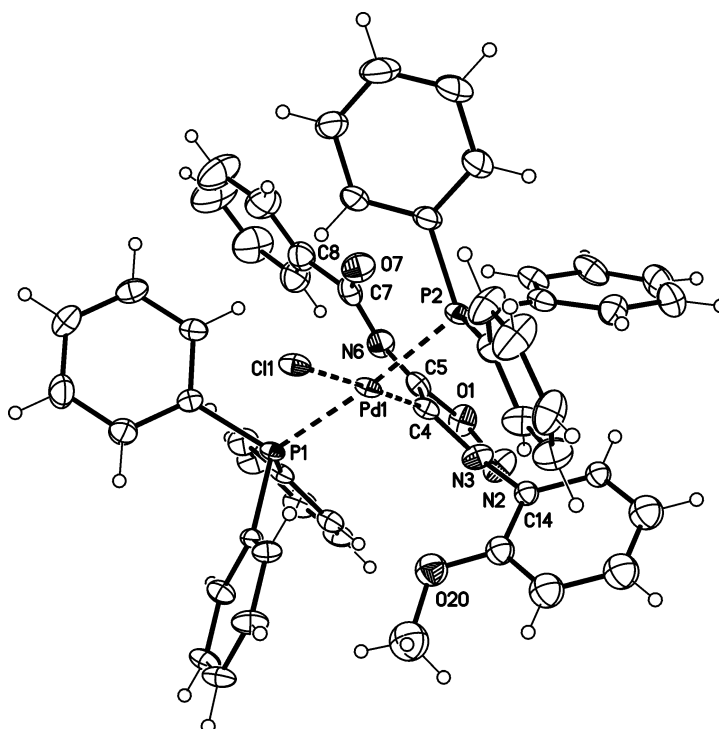


Tabelle 85: Kristalldaten.

$\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{Pd} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$F(000) = 2136$
$M_r = 1045.60$	$D_x = 1.457 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$ (no. 14)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 17.0717 (7) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9954 reflections
$b = 13.6507 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 2.5\text{--}27.5^\circ$
$c = 21.5274 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 0.67 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 108.203 (1)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 4765.7 (3) \text{ \AA}^3$	Plates, yellow
$Z = 4$	$0.20 \times 0.14 \times 0.08 \text{ mm}$

Tabelle 86: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	10975 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	8653 reflections with $I > 2\sigma(I)$

Experimenteller Teil

Detector resolution: 10.4167 pixels mm ⁻¹	$R_{\text{int}} = 0.066$
rotation in ϕ and ω , 1°, shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	$h = -22 \rightarrow 22$
$T_{\text{min}} = 0.896$, $T_{\text{max}} = 0.958$	$k = -17 \rightarrow 17$
135804 measured reflections	$l = -27 \rightarrow 27$

Tabelle 87: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.055$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.137$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0447P)^2 + 21.086P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.06$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
10975 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 1.95 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
550 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -1.55 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
22 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014), $F_c^* = kFc[1 + 0.001 \times Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: heavy-atom method	Extinction coefficient: 0.00081 (15)

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 6+1 runs, 876 frames, 10 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> o-methoxyphenyl group disordered, use of restraints (SAME, SADI) and constraints (EADP) in the refinement. Disordered atoms refined isotropically.

Tabelle 88: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Pd1	0.45659 (2)	0.74833 (2)	0.74022 (2)	0.01726 (9)	
Cl1	0.31356 (5)	0.76654 (6)	0.68900 (4)	0.02145 (19)	
P1	0.43307 (5)	0.76152 (6)	0.84125 (4)	0.01593 (18)	
P2	0.46708 (6)	0.72727 (7)	0.63568 (5)	0.0199 (2)	
O1	0.70492 (17)	0.6950 (2)	0.84913 (15)	0.0306 (7)	
N2	0.7121 (2)	0.7881 (3)	0.82930 (19)	0.0365 (9)	
N3	0.6365 (2)	0.8085 (2)	0.79123 (16)	0.0259 (7)	
C4	0.5790 (2)	0.7369 (3)	0.78487 (17)	0.0201 (7)	
C5	0.6256 (2)	0.6613 (3)	0.82307 (19)	0.0235 (8)	
N6	0.6158 (2)	0.5725 (3)	0.84337 (18)	0.0304 (8)	
C7	0.5526 (3)	0.5183 (3)	0.8095 (2)	0.0269 (9)	
O7	0.5042 (2)	0.5357 (2)	0.75355 (15)	0.0356 (7)	

Experimenteller Teil

C8	0.5410 (3)	0.4248 (3)	0.8435 (2)	0.0344 (10)	
C9	0.5949 (3)	0.3983 (4)	0.9027 (3)	0.0430 (12)	
H9	0.6409	0.4389	0.9233	0.052*	
C10	0.5825 (4)	0.3121 (4)	0.9329 (3)	0.0599 (16)	
H10	0.6207	0.2927	0.9735	0.072*	
C11	0.5132 (5)	0.2541 (5)	0.9028 (3)	0.076 (2)	
H11	0.5037	0.1957	0.9233	0.092*	
C12	0.4591 (4)	0.2820 (4)	0.8435 (3)	0.0637 (18)	
H12	0.4119	0.2430	0.8232	0.076*	
C13	0.4732 (4)	0.3661 (4)	0.8137 (3)	0.0462 (12)	
H13	0.4362	0.3844	0.7724	0.055*	
C14	0.6399 (3)	0.8974 (2)	0.7551 (2)	0.0208 (11)*	0.621 (3)
C15	0.6855 (3)	0.9036 (3)	0.7118 (2)	0.0227 (11)*	0.621 (3)
H15	0.7154	0.8483	0.7048	0.027*	0.621 (3)
C16	0.6872 (3)	0.9907 (3)	0.6788 (2)	0.0406 (15)*	0.621 (3)
H16	0.7183	0.9950	0.6492	0.049*	0.621 (3)
C17	0.6433 (3)	1.0716 (3)	0.6891 (2)	0.0423 (16)*	0.621 (3)
H17	0.6445	1.1312	0.6665	0.051*	0.621 (3)
C18	0.5977 (3)	1.0654 (3)	0.7323 (2)	0.0406 (15)*	0.621 (3)
H18	0.5678	1.1207	0.7393	0.049*	0.621 (3)
C19	0.5960 (3)	0.9783 (3)	0.7653 (2)	0.0283 (12)*	0.621 (3)
O20	0.5592 (3)	0.9705 (4)	0.8119 (3)	0.0370 (10)*	0.621 (3)
C21	0.5342 (6)	1.0601 (7)	0.8353 (5)	0.0536 (19)*	0.621 (3)
H21A	0.5810	1.1054	0.8485	0.080*	0.621 (3)
H21B	0.5153	1.0460	0.8730	0.080*	0.621 (3)
H21C	0.4892	1.0900	0.8005	0.080*	0.621 (3)
C14A	0.6179 (4)	0.9051 (3)	0.7667 (3)	0.0208 (11)*	0.379 (3)
C15A	0.5616 (4)	0.9700 (5)	0.7787 (3)	0.0227 (11)*	0.379 (3)
H15A	0.5293	0.9505	0.8054	0.027*	0.379 (3)
C16A	0.5524 (5)	1.0634 (4)	0.7516 (4)	0.0406 (15)*	0.379 (3)
H16A	0.5139	1.1077	0.7599	0.049*	0.379 (3)
C17A	0.5996 (5)	1.0919 (4)	0.7125 (4)	0.0423 (16)*	0.379 (3)
H17A	0.5933	1.1557	0.6940	0.051*	0.379 (3)
C18A	0.6559 (5)	1.0270 (5)	0.7005 (4)	0.0406 (15)*	0.379 (3)
H18A	0.6881	1.0465	0.6738	0.049*	0.379 (3)
C19A	0.6651 (4)	0.9336 (4)	0.7276 (4)	0.0283 (12)*	0.379 (3)
O20A	0.7179 (5)	0.8646 (6)	0.7178 (4)	0.0370 (10)*	0.379 (3)
C21A	0.7805 (9)	0.8954 (12)	0.6897 (8)	0.0536 (19)*	0.379 (3)
H21D	0.7542	0.9227	0.6461	0.080*	0.379 (3)
H21E	0.8145	0.8390	0.6864	0.080*	0.379 (3)
H21F	0.8154	0.9455	0.7177	0.080*	0.379 (3)
C22	0.5195 (2)	0.7325 (3)	0.91380 (17)	0.0189 (7)	
C23	0.5212 (3)	0.6486 (3)	0.9505 (2)	0.0292 (9)	
H23	0.4755	0.6050	0.9392	0.035*	
C24	0.5902 (3)	0.6283 (4)	1.0042 (2)	0.0371 (11)	
H24	0.5915	0.5704	1.0290	0.045*	
C25	0.6561 (3)	0.6911 (3)	1.0213 (2)	0.0342 (10)	

Experimenteller Teil

H25	0.7026	0.6771	1.0582	0.041*	
C26	0.6548 (2)	0.7752 (3)	0.9849 (2)	0.0272 (9)	
H26	0.7005	0.8187	0.9968	0.033*	
C27	0.5873 (2)	0.7960 (3)	0.93118 (19)	0.0229 (8)	
H27	0.5870	0.8534	0.9061	0.028*	
C28	0.4007 (2)	0.8828 (3)	0.85942 (17)	0.0167 (7)	
C29	0.3590 (2)	0.9448 (3)	0.80856 (18)	0.0214 (8)	
H29	0.3477	0.9243	0.7645	0.026*	
C30	0.3338 (3)	1.0374 (3)	0.8224 (2)	0.0275 (9)	
H30	0.3045	1.0792	0.7876	0.033*	
C31	0.3515 (3)	1.0686 (3)	0.8865 (2)	0.0268 (9)	
H31	0.3353	1.1321	0.8957	0.032*	
C32	0.3927 (2)	1.0070 (3)	0.93705 (19)	0.0248 (8)	
H32	0.4041	1.0280	0.9811	0.030*	
C33	0.4174 (2)	0.9146 (3)	0.92377 (18)	0.0222 (8)	
H33	0.4459	0.8728	0.9588	0.027*	
C34	0.3528 (2)	0.6776 (3)	0.84721 (17)	0.0182 (7)	
C35	0.3548 (2)	0.5820 (3)	0.82532 (19)	0.0226 (8)	
H35	0.3930	0.5646	0.8032	0.027*	
C36	0.3009 (2)	0.5114 (3)	0.8356 (2)	0.0280 (9)	
H36	0.3036	0.4459	0.8216	0.034*	
C37	0.2441 (3)	0.5364 (3)	0.8659 (2)	0.0332 (10)	
H37	0.2074	0.4884	0.8728	0.040*	
C38	0.2404 (3)	0.6323 (3)	0.8866 (3)	0.0384 (11)	
H38	0.2006	0.6498	0.9071	0.046*	
C39	0.2944 (3)	0.7027 (3)	0.8774 (2)	0.0311 (9)	
H39	0.2916	0.7681	0.8918	0.037*	
C40	0.5687 (2)	0.7074 (3)	0.62640 (19)	0.0237 (8)	
C41	0.5991 (3)	0.7614 (3)	0.5838 (2)	0.0322 (9)	
H41	0.5659	0.8108	0.5571	0.039*	
C42	0.6776 (3)	0.7431 (4)	0.5804 (2)	0.0398 (11)	
H42	0.6978	0.7794	0.5509	0.048*	
C43	0.7263 (3)	0.6726 (4)	0.6195 (2)	0.0405 (11)	
H43	0.7811	0.6628	0.6188	0.049*	
C44	0.6959 (3)	0.6160 (4)	0.6598 (2)	0.0356 (10)	
H44	0.7287	0.5649	0.6850	0.043*	
C45	0.6173 (3)	0.6335 (3)	0.6635 (2)	0.0288 (9)	
H45	0.5966	0.5948	0.6916	0.035*	
C46	0.4262 (2)	0.8320 (3)	0.58323 (18)	0.0232 (8)	
C47	0.4621 (3)	0.9233 (3)	0.6021 (2)	0.0339 (10)	
H47	0.5059	0.9291	0.6420	0.041*	
C48	0.4355 (3)	1.0055 (3)	0.5640 (2)	0.0361 (10)	
H48	0.4618	1.0668	0.5771	0.043*	
C49	0.3711 (3)	0.9981 (4)	0.5073 (2)	0.0390 (11)	
H49	0.3529	1.0545	0.4809	0.047*	
C50	0.3328 (3)	0.9099 (4)	0.4885 (2)	0.0490 (14)	
H50	0.2868	0.9056	0.4499	0.059*	

Experimenteller Teil

C51	0.3610 (3)	0.8268 (4)	0.5258 (2)	0.0385 (11)	
H51	0.3353	0.7654	0.5118	0.046*	
C52	0.4105 (2)	0.6205 (3)	0.5940 (2)	0.0265 (8)	
C53	0.3633 (3)	0.5642 (3)	0.6229 (2)	0.0275 (9)	
H53	0.3607	0.5808	0.6651	0.033*	
C54	0.3199 (3)	0.4840 (3)	0.5898 (3)	0.0372 (11)	
H54	0.2883	0.4451	0.6097	0.045*	
C55	0.3224 (3)	0.4605 (4)	0.5286 (3)	0.0538 (15)	
H55	0.2912	0.4066	0.5058	0.065*	
C56	0.3704 (4)	0.5150 (5)	0.4996 (3)	0.0594 (17)	
H56	0.3729	0.4979	0.4575	0.071*	
C57	0.4145 (3)	0.5946 (4)	0.5328 (2)	0.0475 (14)	
H57	0.4479	0.6317	0.5134	0.057*	
C1C	0.5059 (3)	0.3784 (4)	0.6398 (4)	0.0626 (17)	
H1C1	0.4833	0.4138	0.5979	0.075*	
H1C2	0.5013	0.4219	0.6753	0.075*	
Cl2	0.60963 (10)	0.35126 (12)	0.65218 (11)	0.0756 (5)	
Cl3	0.44648 (11)	0.27053 (13)	0.63819 (14)	0.0999 (8)	

Tabelle 89: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0.01880 (14)	0.01710 (14)	0.01319 (14)	0.00502 (10)	0.00113 (10)	-0.00329 (10)
Cl1	0.0198 (4)	0.0207 (4)	0.0183 (4)	0.0047 (3)	-0.0022 (3)	-0.0047 (3)
P1	0.0156 (4)	0.0161 (4)	0.0135 (4)	0.0031 (3)	0.0008 (3)	-0.0036 (3)
P2	0.0207 (5)	0.0223 (5)	0.0151 (4)	0.0002 (4)	0.0035 (4)	-0.0057 (3)
O1	0.0203 (14)	0.0339 (16)	0.0348 (16)	0.0062 (12)	0.0046 (12)	0.0077 (13)
N2	0.0280 (19)	0.037 (2)	0.036 (2)	-0.0040 (16)	-0.0026 (16)	0.0084 (17)
N3	0.0235 (17)	0.0244 (17)	0.0223 (17)	-0.0018 (13)	-0.0035 (14)	-0.0003 (13)
C4	0.0240 (18)	0.0205 (18)	0.0147 (16)	0.0040 (14)	0.0044 (14)	-0.0023 (13)
C5	0.0221 (19)	0.028 (2)	0.0219 (19)	0.0072 (15)	0.0086 (15)	-0.0009 (15)
N6	0.036 (2)	0.0231 (17)	0.035 (2)	0.0051 (15)	0.0151 (16)	0.0054 (15)
C7	0.027 (2)	0.027 (2)	0.030 (2)	0.0094 (16)	0.0147 (18)	0.0031 (17)
O7	0.0390 (18)	0.0275 (15)	0.0377 (18)	0.0019 (13)	0.0080 (14)	0.0029 (13)
C8	0.041 (3)	0.027 (2)	0.040 (3)	0.0039 (19)	0.021 (2)	0.0024 (19)
C9	0.053 (3)	0.038 (3)	0.042 (3)	-0.001 (2)	0.021 (2)	0.006 (2)
C10	0.082 (4)	0.047 (3)	0.046 (3)	-0.002 (3)	0.012 (3)	0.015 (3)
C11	0.114 (6)	0.044 (3)	0.063 (4)	-0.025 (4)	0.016 (4)	0.018 (3)
C12	0.080 (4)	0.041 (3)	0.062 (4)	-0.024 (3)	0.011 (3)	0.009 (3)
C13	0.058 (3)	0.029 (2)	0.053 (3)	-0.002 (2)	0.018 (3)	0.003 (2)
C22	0.0176 (17)	0.0222 (18)	0.0150 (16)	0.0053 (14)	0.0022 (13)	-0.0061 (13)
C23	0.027 (2)	0.031 (2)	0.023 (2)	0.0019 (17)	-0.0015 (17)	0.0013 (16)
C24	0.037 (3)	0.037 (2)	0.027 (2)	0.004 (2)	-0.0045 (19)	0.0082 (19)
C25	0.029 (2)	0.041 (3)	0.022 (2)	0.0099 (19)	-0.0068 (17)	-0.0039 (18)
C26	0.0181 (18)	0.033 (2)	0.025 (2)	0.0042 (16)	-0.0016 (15)	-0.0124 (16)
C27	0.0210 (19)	0.0250 (19)	0.0212 (18)	0.0044 (15)	0.0044 (15)	-0.0054 (15)
C28	0.0143 (16)	0.0161 (16)	0.0194 (17)	-0.0006 (13)	0.0045 (14)	-0.0055 (13)
C29	0.0245 (19)	0.0186 (17)	0.0180 (18)	-0.0010 (14)	0.0020 (15)	-0.0039 (14)

Experimenteller Teil

C30	0.034 (2)	0.0175 (18)	0.025 (2)	0.0053 (16)	0.0003 (17)	-0.0014 (15)
C31	0.031 (2)	0.0182 (18)	0.029 (2)	0.0045 (16)	0.0057 (17)	-0.0082 (15)
C32	0.024 (2)	0.028 (2)	0.0193 (18)	0.0048 (16)	0.0018 (15)	-0.0104 (15)
C33	0.0220 (19)	0.0249 (19)	0.0172 (17)	0.0052 (15)	0.0023 (15)	-0.0032 (14)
C34	0.0169 (17)	0.0197 (17)	0.0138 (16)	0.0001 (14)	-0.0010 (13)	0.0002 (13)
C35	0.0213 (19)	0.0213 (18)	0.0223 (19)	0.0024 (15)	0.0025 (15)	-0.0047 (15)
C36	0.026 (2)	0.0233 (19)	0.028 (2)	-0.0017 (16)	-0.0014 (17)	-0.0020 (16)
C37	0.028 (2)	0.029 (2)	0.041 (3)	-0.0068 (17)	0.0080 (19)	0.0037 (19)
C38	0.031 (2)	0.036 (2)	0.056 (3)	0.0002 (19)	0.025 (2)	0.001 (2)
C39	0.031 (2)	0.021 (2)	0.045 (3)	0.0022 (16)	0.017 (2)	-0.0033 (18)
C40	0.0211 (19)	0.0260 (19)	0.0222 (19)	0.0015 (15)	0.0041 (15)	-0.0085 (15)
C41	0.030 (2)	0.031 (2)	0.037 (2)	-0.0029 (18)	0.0127 (18)	-0.0015 (18)
C42	0.038 (2)	0.046 (3)	0.043 (3)	0.000 (2)	0.023 (2)	-0.005 (2)
C43	0.026 (2)	0.055 (3)	0.043 (3)	0.006 (2)	0.014 (2)	-0.008 (2)
C44	0.032 (2)	0.045 (3)	0.026 (2)	0.015 (2)	0.0046 (18)	-0.0063 (19)
C45	0.032 (2)	0.032 (2)	0.021 (2)	0.0052 (17)	0.0067 (17)	-0.0063 (16)
C46	0.0207 (19)	0.030 (2)	0.0176 (18)	0.0015 (15)	0.0039 (15)	0.0005 (15)
C47	0.032 (2)	0.031 (2)	0.028 (2)	0.0054 (18)	-0.0053 (18)	-0.0036 (17)
C48	0.036 (2)	0.028 (2)	0.038 (3)	0.0023 (18)	0.003 (2)	0.0009 (18)
C49	0.033 (2)	0.046 (3)	0.035 (2)	-0.003 (2)	0.005 (2)	0.017 (2)
C50	0.046 (3)	0.057 (3)	0.029 (2)	-0.019 (3)	-0.011 (2)	0.015 (2)
C51	0.035 (2)	0.046 (3)	0.024 (2)	-0.020 (2)	-0.0061 (19)	0.0064 (19)
C52	0.024 (2)	0.030 (2)	0.026 (2)	-0.0023 (16)	0.0078 (16)	-0.0121 (16)
C53	0.029 (2)	0.0240 (19)	0.032 (2)	0.0022 (16)	0.0138 (18)	-0.0077 (16)
C54	0.031 (2)	0.029 (2)	0.053 (3)	-0.0050 (18)	0.017 (2)	-0.014 (2)
C55	0.046 (3)	0.051 (3)	0.064 (4)	-0.019 (3)	0.017 (3)	-0.035 (3)
C56	0.064 (4)	0.074 (4)	0.048 (3)	-0.031 (3)	0.029 (3)	-0.042 (3)
C57	0.048 (3)	0.062 (3)	0.040 (3)	-0.023 (3)	0.025 (2)	-0.028 (3)
C1C	0.041 (3)	0.048 (3)	0.095 (5)	-0.001 (3)	0.016 (3)	-0.023 (3)
Cl2	0.0466 (8)	0.0525 (9)	0.1241 (16)	0.0078 (7)	0.0214 (9)	0.0006 (9)
Cl3	0.0551 (10)	0.0468 (9)	0.182 (2)	-0.0078 (7)	0.0142 (12)	-0.0273 (12)

Tabelle 90: Geometrische Parameter (Å, °).

Pd1—C4	2.015 (4)	C24—C25	1.370 (7)
Pd1—P2	2.3305 (10)	C24—H24	0.9500
Pd1—P1	2.3387 (9)	C25—C26	1.387 (6)
Pd1—Cl1	2.3575 (9)	C25—H25	0.9500
P1—C34	1.821 (4)	C26—C27	1.382 (5)
P1—C28	1.826 (4)	C26—H26	0.9500
P1—C22	1.826 (4)	C27—H27	0.9500
P2—C46	1.821 (4)	C28—C29	1.391 (5)
P2—C52	1.823 (4)	C28—C33	1.394 (5)
P2—C40	1.827 (4)	C29—C30	1.397 (5)
O1—N2	1.358 (5)	C29—H29	0.9500
O1—C5	1.373 (5)	C30—C31	1.386 (6)
N2—N3	1.324 (5)	C30—H30	0.9500
N3—C4	1.361 (5)	C31—C32	1.381 (6)

Experimenteller Teil

N3—C14A	1.420 (5)	C31—H31	0.9500
N3—C14	1.453 (4)	C32—C33	1.387 (5)
C4—C5	1.403 (5)	C32—H32	0.9500
C5—N6	1.317 (5)	C33—H33	0.9500
N6—C7	1.323 (6)	C34—C35	1.392 (5)
C7—O7	1.253 (5)	C34—C39	1.392 (6)
C7—C8	1.514 (6)	C35—C36	1.397 (6)
C8—C9	1.367 (7)	C35—H35	0.9500
C8—C13	1.389 (7)	C36—C37	1.370 (6)
C9—C10	1.393 (7)	C36—H36	0.9500
C9—H9	0.9500	C37—C38	1.390 (6)
C10—C11	1.402 (9)	C37—H37	0.9500
C10—H10	0.9500	C38—C39	1.388 (6)
C11—C12	1.375 (9)	C38—H38	0.9500
C11—H11	0.9500	C39—H39	0.9500
C12—C13	1.373 (7)	C40—C45	1.388 (6)
C12—H12	0.9500	C40—C41	1.397 (6)
C13—H13	0.9500	C41—C42	1.388 (6)
C14—C15	1.3900	C41—H41	0.9500
C14—C19	1.3900	C42—C43	1.375 (7)
C15—C16	1.3900	C42—H42	0.9500
C15—H15	0.9500	C43—C44	1.377 (7)
C16—C17	1.3900	C43—H43	0.9500
C16—H16	0.9500	C44—C45	1.391 (6)
C17—C18	1.3900	C44—H44	0.9500
C17—H17	0.9500	C45—H45	0.9500
C18—C19	1.3900	C46—C51	1.382 (5)
C18—H18	0.9500	C46—C47	1.393 (6)
C19—O20	1.344 (6)	C47—C48	1.379 (6)
O20—C21	1.438 (10)	C47—H47	0.9500
C21—H21A	0.9800	C48—C49	1.368 (6)
C21—H21B	0.9800	C48—H48	0.9500
C21—H21C	0.9800	C49—C50	1.371 (7)
C14A—C15A	1.3900	C49—H49	0.9500
C14A—C19A	1.3900	C50—C51	1.387 (7)
C15A—C16A	1.3900	C50—H50	0.9500
C15A—H15A	0.9500	C51—H51	0.9500
C16A—C17A	1.3900	C52—C57	1.386 (6)
C16A—H16A	0.9500	C52—C53	1.394 (6)
C17A—C18A	1.3900	C53—C54	1.388 (6)
C17A—H17A	0.9500	C53—H53	0.9500
C18A—C19A	1.3900	C54—C55	1.370 (7)
C18A—H18A	0.9500	C54—H54	0.9500
C19A—O20A	1.366 (9)	C55—C56	1.389 (8)
O20A—C21A	1.445 (14)	C55—H55	0.9500
C21A—H21D	0.9800	C56—C57	1.386 (7)
C21A—H21E	0.9800	C56—H56	0.9500

Experimenteller Teil

C21A—H21F	0.9800	C57—H57	0.9500
C22—C23	1.387 (6)	C1C—C12	1.747 (6)
C22—C27	1.401 (5)	C1C—C13	1.782 (6)
C23—C24	1.396 (6)	C1C—H1C1	0.9900
C23—H23	0.9500	C1C—H1C2	0.9900
C4—Pd1—P2	94.02 (10)	C25—C24—C23	120.6 (4)
C4—Pd1—P1	90.92 (10)	C25—C24—H24	119.7
P2—Pd1—P1	174.18 (3)	C23—C24—H24	119.7
C4—Pd1—C11	178.30 (11)	C24—C25—C26	119.9 (4)
P2—Pd1—C11	86.69 (3)	C24—C25—H25	120.1
P1—Pd1—C11	88.46 (3)	C26—C25—H25	120.1
C34—P1—C28	105.68 (16)	C27—C26—C25	120.4 (4)
C34—P1—C22	103.17 (17)	C27—C26—H26	119.8
C28—P1—C22	103.38 (16)	C25—C26—H26	119.8
C34—P1—Pd1	111.64 (12)	C26—C27—C22	119.9 (4)
C28—P1—Pd1	114.87 (12)	C26—C27—H27	120.0
C22—P1—Pd1	116.82 (12)	C22—C27—H27	120.0
C46—P2—C52	106.31 (19)	C29—C28—C33	119.2 (3)
C46—P2—C40	104.03 (19)	C29—C28—P1	119.9 (3)
C52—P2—C40	101.66 (18)	C33—C28—P1	121.0 (3)
C46—P2—Pd1	111.81 (13)	C28—C29—C30	120.0 (3)
C52—P2—Pd1	112.70 (14)	C28—C29—H29	120.0
C40—P2—Pd1	119.07 (13)	C30—C29—H29	120.0
N2—O1—C5	111.1 (3)	C31—C30—C29	120.3 (4)
N3—N2—O1	103.0 (3)	C31—C30—H30	119.9
N2—N3—C4	116.4 (3)	C29—C30—H30	119.9
N2—N3—C14A	119.2 (4)	C32—C31—C30	119.8 (4)
C4—N3—C14A	124.0 (4)	C32—C31—H31	120.1
N2—N3—C14	108.2 (3)	C30—C31—H31	120.1
C4—N3—C14	133.9 (3)	C31—C32—C33	120.3 (4)
N3—C4—C5	102.1 (3)	C31—C32—H32	119.9
N3—C4—Pd1	126.9 (3)	C33—C32—H32	119.9
C5—C4—Pd1	130.6 (3)	C32—C33—C28	120.5 (4)
N6—C5—O1	112.6 (3)	C32—C33—H33	119.7
N6—C5—C4	139.9 (4)	C28—C33—H33	119.7
O1—C5—C4	107.4 (3)	C35—C34—C39	119.1 (4)
C5—N6—C7	119.9 (4)	C35—C34—P1	117.9 (3)
O7—C7—N6	127.2 (4)	C39—C34—P1	122.8 (3)
O7—C7—C8	118.5 (4)	C34—C35—C36	120.4 (4)
N6—C7—C8	114.3 (4)	C34—C35—H35	119.8
C9—C8—C13	119.9 (5)	C36—C35—H35	119.8
C9—C8—C7	121.5 (4)	C37—C36—C35	120.2 (4)
C13—C8—C7	118.7 (4)	C37—C36—H36	119.9
C8—C9—C10	120.2 (5)	C35—C36—H36	119.9
C8—C9—H9	119.9	C36—C37—C38	119.8 (4)
C10—C9—H9	119.9	C36—C37—H37	120.1

Experimenteller Teil

C9—C10—C11	119.3 (6)	C38—C37—H37	120.1
C9—C10—H10	120.3	C39—C38—C37	120.5 (4)
C11—C10—H10	120.3	C39—C38—H38	119.7
C12—C11—C10	119.9 (5)	C37—C38—H38	119.7
C12—C11—H11	120.0	C38—C39—C34	120.0 (4)
C10—C11—H11	120.0	C38—C39—H39	120.0
C13—C12—C11	120.0 (6)	C34—C39—H39	120.0
C13—C12—H12	120.0	C45—C40—C41	118.9 (4)
C11—C12—H12	120.0	C45—C40—P2	117.5 (3)
C12—C13—C8	120.7 (5)	C41—C40—P2	123.6 (3)
C12—C13—H13	119.7	C42—C41—C40	120.2 (4)
C8—C13—H13	119.7	C42—C41—H41	119.9
C15—C14—C19	120.0	C40—C41—H41	119.9
C15—C14—N3	122.3 (3)	C43—C42—C41	120.2 (5)
C19—C14—N3	117.7 (3)	C43—C42—H42	119.9
C14—C15—C16	120.0	C41—C42—H42	119.9
C14—C15—H15	120.0	C42—C43—C44	120.3 (4)
C16—C15—H15	120.0	C42—C43—H43	119.9
C17—C16—C15	120.0	C44—C43—H43	119.9
C17—C16—H16	120.0	C43—C44—C45	120.0 (4)
C15—C16—H16	120.0	C43—C44—H44	120.0
C18—C17—C16	120.0	C45—C44—H44	120.0
C18—C17—H17	120.0	C40—C45—C44	120.4 (4)
C16—C17—H17	120.0	C40—C45—H45	119.8
C17—C18—C19	120.0	C44—C45—H45	119.8
C17—C18—H18	120.0	C51—C46—C47	117.7 (4)
C19—C18—H18	120.0	C51—C46—P2	124.0 (3)
O20—C19—C18	122.6 (4)	C47—C46—P2	118.2 (3)
O20—C19—C14	117.1 (4)	C48—C47—C46	121.4 (4)
C18—C19—C14	120.0	C48—C47—H47	119.3
C19—O20—C21	117.0 (6)	C46—C47—H47	119.3
O20—C21—H21A	109.5	C49—C48—C47	119.7 (4)
O20—C21—H21B	109.5	C49—C48—H48	120.2
H21A—C21—H21B	109.5	C47—C48—H48	120.2
O20—C21—H21C	109.5	C48—C49—C50	120.3 (4)
H21A—C21—H21C	109.5	C48—C49—H49	119.9
H21B—C21—H21C	109.5	C50—C49—H49	119.9
C15A—C14A—C19A	120.0	C49—C50—C51	120.0 (4)
C15A—C14A—N3	127.6 (4)	C49—C50—H50	120.0
C19A—C14A—N3	112.4 (4)	C51—C50—H50	120.0
C16A—C15A—C14A	120.0	C46—C51—C50	120.9 (4)
C16A—C15A—H15A	120.0	C46—C51—H51	119.6
C14A—C15A—H15A	120.0	C50—C51—H51	119.6
C17A—C16A—C15A	120.0	C57—C52—C53	119.5 (4)
C17A—C16A—H16A	120.0	C57—C52—P2	119.8 (4)
C15A—C16A—H16A	120.0	C53—C52—P2	120.8 (3)
C16A—C17A—C18A	120.0	C54—C53—C52	119.7 (4)

Experimenteller Teil

C16A—C17A—H17A	120.0	C54—C53—H53	120.2
C18A—C17A—H17A	120.0	C52—C53—H53	120.2
C19A—C18A—C17A	120.0	C55—C54—C53	120.5 (5)
C19A—C18A—H18A	120.0	C55—C54—H54	119.8
C17A—C18A—H18A	120.0	C53—C54—H54	119.8
O20A—C19A—C18A	124.1 (5)	C54—C55—C56	120.4 (5)
O20A—C19A—C14A	115.8 (5)	C54—C55—H55	119.8
C18A—C19A—C14A	120.0	C56—C55—H55	119.8
C19A—O20A—C21A	118.3 (9)	C57—C56—C55	119.4 (5)
O20A—C21A—H21D	109.5	C57—C56—H56	120.3
O20A—C21A—H21E	109.5	C55—C56—H56	120.3
H21D—C21A—H21E	109.5	C56—C57—C52	120.6 (5)
O20A—C21A—H21F	109.5	C56—C57—H57	119.7
H21D—C21A—H21F	109.5	C52—C57—H57	119.7
H21E—C21A—H21F	109.5	Cl2—C1C—Cl3	111.8 (3)
C23—C22—C27	119.4 (3)	Cl2—C1C—H1C1	109.2
C23—C22—P1	122.3 (3)	Cl3—C1C—H1C1	109.2
C27—C22—P1	118.3 (3)	Cl2—C1C—H1C2	109.2
C22—C23—C24	119.8 (4)	Cl3—C1C—H1C2	109.2
C22—C23—H23	120.1	H1C1—C1C—H1C2	107.9
C24—C23—H23	120.1		
C4—Pd1—P1—C34	-130.45 (16)	C28—P1—C22—C23	123.7 (3)
Cl1—Pd1—P1—C34	51.13 (13)	Pd1—P1—C22—C23	-109.1 (3)
C4—Pd1—P1—C28	109.27 (16)	C34—P1—C22—C27	-168.4 (3)
Cl1—Pd1—P1—C28	-69.15 (13)	C28—P1—C22—C27	-58.5 (3)
C4—Pd1—P1—C22	-12.07 (17)	Pd1—P1—C22—C27	68.7 (3)
Cl1—Pd1—P1—C22	169.51 (14)	C27—C22—C23—C24	-0.1 (6)
C4—Pd1—P2—C46	-120.52 (17)	P1—C22—C23—C24	177.6 (3)
Cl1—Pd1—P2—C46	57.93 (14)	C22—C23—C24—C25	0.7 (7)
C4—Pd1—P2—C52	119.78 (18)	C23—C24—C25—C26	-0.6 (7)
Cl1—Pd1—P2—C52	-61.76 (15)	C24—C25—C26—C27	0.0 (7)
C4—Pd1—P2—C40	0.89 (19)	C25—C26—C27—C22	0.6 (6)
Cl1—Pd1—P2—C40	179.34 (16)	C23—C22—C27—C26	-0.6 (6)
C5—O1—N2—N3	-0.2 (4)	P1—C22—C27—C26	-178.4 (3)
O1—N2—N3—C4	1.0 (5)	C34—P1—C28—C29	-96.4 (3)
O1—N2—N3—C14A	173.3 (4)	C22—P1—C28—C29	155.5 (3)
O1—N2—N3—C14	-167.2 (3)	Pd1—P1—C28—C29	27.1 (3)
N2—N3—C4—C5	-1.4 (5)	C34—P1—C28—C33	83.9 (3)
C14A—N3—C4—C5	-173.2 (4)	C22—P1—C28—C33	-24.2 (3)
C14—N3—C4—C5	163.0 (4)	Pd1—P1—C28—C33	-152.6 (3)
N2—N3—C4—Pd1	172.1 (3)	C33—C28—C29—C30	-0.6 (6)
C14A—N3—C4—Pd1	0.3 (6)	P1—C28—C29—C30	179.7 (3)
C14—N3—C4—Pd1	-23.5 (6)	C28—C29—C30—C31	1.2 (6)
P2—Pd1—C4—N3	80.8 (3)	C29—C30—C31—C32	-1.3 (7)
P1—Pd1—C4—N3	-102.3 (3)	C30—C31—C32—C33	0.8 (6)
P2—Pd1—C4—C5	-107.6 (3)	C31—C32—C33—C28	-0.2 (6)

Experimenteller Teil

P1—Pd1—C4—C5	69.3 (3)	C29—C28—C33—C32	0.1 (6)
N2—O1—C5—N6	-177.6 (3)	P1—C28—C33—C32	179.8 (3)
N2—O1—C5—C4	-0.6 (4)	C28—P1—C34—C35	169.8 (3)
N3—C4—C5—N6	176.8 (5)	C22—P1—C34—C35	-82.0 (3)
Pd1—C4—C5—N6	3.7 (8)	Pd1—P1—C34—C35	44.2 (3)
N3—C4—C5—O1	1.1 (4)	C28—P1—C34—C39	-15.7 (4)
Pd1—C4—C5—O1	-172.0 (3)	C22—P1—C34—C39	92.5 (3)
O1—C5—N6—C7	-159.8 (4)	Pd1—P1—C34—C39	-141.3 (3)
C4—C5—N6—C7	24.6 (8)	C39—C34—C35—C36	-2.2 (6)
C5—N6—C7—O7	10.4 (6)	P1—C34—C35—C36	172.5 (3)
C5—N6—C7—C8	-170.9 (4)	C34—C35—C36—C37	1.7 (6)
O7—C7—C8—C9	175.7 (4)	C35—C36—C37—C38	-0.1 (7)
N6—C7—C8—C9	-3.2 (6)	C36—C37—C38—C39	-0.8 (7)
O7—C7—C8—C13	-5.2 (6)	C37—C38—C39—C34	0.2 (7)
N6—C7—C8—C13	175.9 (4)	C35—C34—C39—C38	1.3 (6)
C13—C8—C9—C10	0.7 (8)	P1—C34—C39—C38	-173.1 (4)
C7—C8—C9—C10	179.8 (5)	C46—P2—C40—C45	177.2 (3)
C8—C9—C10—C11	-1.6 (9)	C52—P2—C40—C45	-72.5 (3)
C9—C10—C11—C12	1.1 (12)	Pd1—P2—C40—C45	52.0 (3)
C10—C11—C12—C13	0.4 (12)	C46—P2—C40—C41	-3.6 (4)
C11—C12—C13—C8	-1.3 (10)	C52—P2—C40—C41	106.7 (4)
C9—C8—C13—C12	0.7 (8)	Pd1—P2—C40—C41	-128.8 (3)
C7—C8—C13—C12	-178.4 (5)	C45—C40—C41—C42	-2.0 (6)
N2—N3—C14—C15	61.7 (4)	P2—C40—C41—C42	178.8 (3)
C4—N3—C14—C15	-103.6 (5)	C40—C41—C42—C43	-0.8 (7)
N2—N3—C14—C19	-117.8 (4)	C41—C42—C43—C44	3.5 (7)
C4—N3—C14—C19	76.9 (5)	C42—C43—C44—C45	-3.4 (7)
C19—C14—C15—C16	0.0	C41—C40—C45—C44	2.1 (6)
N3—C14—C15—C16	-179.5 (4)	P2—C40—C45—C44	-178.6 (3)
C14—C15—C16—C17	0.0	C43—C44—C45—C40	0.6 (7)
C15—C16—C17—C18	0.0	C52—P2—C46—C51	3.9 (4)
C16—C17—C18—C19	0.0	C40—P2—C46—C51	110.8 (4)
C17—C18—C19—O20	173.9 (5)	Pd1—P2—C46—C51	-119.5 (4)
C17—C18—C19—C14	0.0	C52—P2—C46—C47	-176.5 (3)
C15—C14—C19—O20	-174.2 (5)	C40—P2—C46—C47	-69.7 (4)
N3—C14—C19—O20	5.3 (5)	Pd1—P2—C46—C47	60.1 (4)
C15—C14—C19—C18	0.0	C51—C46—C47—C48	-1.9 (7)
N3—C14—C19—C18	179.5 (4)	P2—C46—C47—C48	178.5 (4)
C18—C19—O20—C21	-11.1 (8)	C46—C47—C48—C49	1.7 (8)
C14—C19—O20—C21	163.0 (5)	C47—C48—C49—C50	0.4 (8)
N2—N3—C14A—C15A	-117.4 (5)	C48—C49—C50—C51	-2.2 (9)
C4—N3—C14A—C15A	54.2 (7)	C47—C46—C51—C50	0.0 (7)
N2—N3—C14A—C19A	61.2 (6)	P2—C46—C51—C50	179.6 (4)
C4—N3—C14A—C19A	-127.2 (4)	C49—C50—C51—C46	2.0 (9)
C19A—C14A—C15A—C16A	0.0	C46—P2—C52—C57	60.9 (4)
N3—C14A—C15A—C16A	178.5 (7)	C40—P2—C52—C57	-47.7 (4)
C14A—C15A—C16A—C17A	0.0	Pd1—P2—C52—C57	-176.3 (4)

Experimenteller Teil

C15A—C16A—C17A—C18A	0.0	C46—P2—C52—C53	-119.2 (4)
C16A—C17A—C18A—C19A	0.0	C40—P2—C52—C53	132.2 (4)
C17A—C18A—C19A—O20A	179.1 (8)	Pd1—P2—C52—C53	3.6 (4)
C17A—C18A—C19A—C14A	0.0	C57—C52—C53—C54	-0.9 (7)
C15A—C14A—C19A—O20A	-179.1 (7)	P2—C52—C53—C54	179.2 (3)
N3—C14A—C19A—O20A	2.1 (7)	C52—C53—C54—C55	-0.8 (7)
C15A—C14A—C19A—C18A	0.0	C53—C54—C55—C56	1.9 (9)
N3—C14A—C19A—C18A	-178.8 (6)	C54—C55—C56—C57	-1.2 (10)
C18A—C19A—O20A—C21A	13.9 (12)	C55—C56—C57—C52	-0.6 (10)
C14A—C19A—O20A—C21A	-167.0 (9)	C53—C52—C57—C56	1.7 (8)
C34—P1—C22—C23	13.8 (4)	P2—C52—C57—C56	-178.4 (5)

Tabelle 91: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C21A—H21F...N6 ⁱ	0.98	2.66	3.204 (14)	115
C27—H27...O20	0.95	2.51	3.424 (7)	162
C29—H29...C11	0.95	2.65	3.450 (4)	142
C35—H35...O7	0.95	2.48	3.428 (5)	173
C45—H45...O7	0.95	2.50	3.407 (6)	160
C53—H53...C11	0.95	2.76	3.335 (4)	120
C1C—H1C2...O7	0.99	2.28	3.264 (7)	172

Symmetry code: (i) $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$.

4.8.11 (N6-Benzoyl-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-(triphenylphosphine)-gold(I) (**86**)

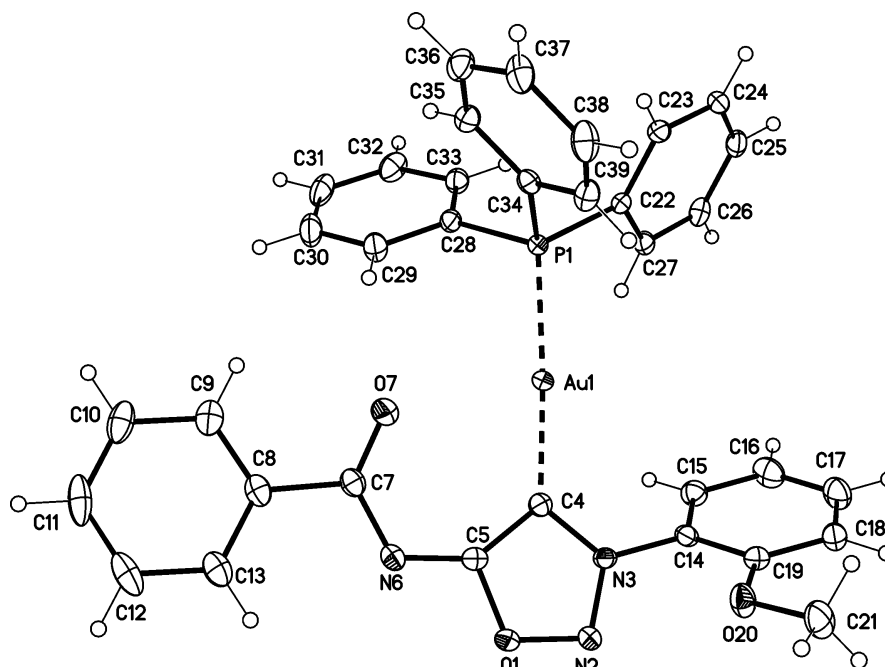


Tabelle 92: Kristalldaten.

$C_{34}H_{27}AuN_3O_3P$	$F(000) = 1480$
$M_r = 753.52$	$D_x = 1.713 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$ (no. 14)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 13.2351 (6) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9310 reflections
$b = 14.9811 (7) \text{ \AA}$	$\theta = 2.7\text{--}27.5^\circ$
$c = 15.3479 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 5.13 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106.184 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 2922.5 (2) \text{ \AA}^3$	Blocks, colourless
$Z = 4$	$0.28 \times 0.22 \times 0.18 \text{ mm}$

Tabelle 93: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	6714 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	6191 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.029$
rotation in ϕ , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -17 \rightarrow 15$
$T_{\text{min}} = 0.335$, $T_{\text{max}} = 0.460$	$k = -19 \rightarrow 19$
65092 measured reflections	$l = -19 \rightarrow 19$

Experimenteller Teil

Tabelle 94: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.017$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.039$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0095P)^2 + 3.5237P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.19$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
6714 reflections	$\Delta_{\max} = 1.21 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
381 parameters	$\Delta_{\min} = -0.64 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014), $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: heavy-atom method	Extinction coefficient: 0.00175 (8)

Berechnungsdetails

Data collection: APEX3; cell refinement: APEX3; data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97; program(s) used to refine structure: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); molecular graphics: SHELXTL; software used to prepare material for publication: publCIF^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 3+1 runs, 712 frames, 8 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 95: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Au1	0.34477 (2)	0.40391 (2)	0.39323 (2)	0.01343 (4)
P1	0.20499 (4)	0.43957 (4)	0.44390 (4)	0.01311 (10)
O1	0.58098 (12)	0.36450 (10)	0.25759 (10)	0.0180 (3)
N2	0.62222 (14)	0.31486 (12)	0.33374 (12)	0.0180 (4)
N3	0.55221 (13)	0.32391 (11)	0.37978 (12)	0.0139 (3)
C4	0.46684 (16)	0.37625 (14)	0.34140 (14)	0.0144 (4)
C5	0.48651 (16)	0.40383 (13)	0.26032 (14)	0.0144 (4)
N6	0.44544 (14)	0.45498 (12)	0.18867 (12)	0.0167 (4)
C7	0.34776 (17)	0.49006 (15)	0.17572 (14)	0.0180 (4)
O7	0.28585 (13)	0.47659 (13)	0.22135 (12)	0.0315 (4)
C8	0.31368 (17)	0.54986 (15)	0.09370 (14)	0.0191 (4)
C9	0.22263 (18)	0.60052 (15)	0.08146 (16)	0.0231 (5)
H9	0.1834	0.5969	0.1246	0.028*
C10	0.1885 (2)	0.65647 (16)	0.00655 (17)	0.0290 (5)
H10	0.1267	0.6913	-0.0012	0.035*
C11	0.2454 (2)	0.66106 (18)	-0.05651 (17)	0.0347 (6)
H11	0.2224	0.6994	-0.1075	0.042*
C12	0.3350 (2)	0.61049 (19)	-0.04598 (17)	0.0356 (6)
H12	0.3732	0.6137	-0.0900	0.043*
C13	0.3699 (2)	0.55456 (17)	0.02938 (16)	0.0266 (5)

Experimenteller Teil

H13	0.4318	0.5198	0.0367	0.032*
C14	0.57344 (15)	0.27858 (14)	0.46601 (14)	0.0155 (4)
C15	0.57915 (17)	0.32849 (16)	0.54331 (15)	0.0201 (4)
H15	0.5696	0.3914	0.5394	0.024*
C16	0.59911 (19)	0.28525 (18)	0.62668 (16)	0.0271 (5)
H16	0.6026	0.3185	0.6802	0.032*
C17	0.6137 (2)	0.19419 (18)	0.63134 (16)	0.0278 (5)
H17	0.6277	0.1651	0.6885	0.033*
C18	0.60841 (17)	0.14415 (16)	0.55422 (16)	0.0218 (5)
H18	0.6200	0.0815	0.5590	0.026*
C19	0.58602 (16)	0.18572 (15)	0.46949 (15)	0.0176 (4)
O20	0.57299 (13)	0.14306 (10)	0.38876 (11)	0.0230 (3)
C21	0.5759 (2)	0.04750 (15)	0.39064 (18)	0.0290 (5)
H21A	0.6462	0.0275	0.4249	0.043*
H21B	0.5596	0.0246	0.3285	0.043*
H21C	0.5238	0.0251	0.4198	0.043*
C22	0.21747 (16)	0.41689 (13)	0.56283 (14)	0.0138 (4)
C23	0.13765 (16)	0.37577 (14)	0.59130 (14)	0.0160 (4)
H23	0.0753	0.3565	0.5478	0.019*
C24	0.14918 (17)	0.36279 (15)	0.68360 (15)	0.0189 (4)
H24	0.0953	0.3336	0.7027	0.023*
C25	0.23905 (18)	0.39244 (15)	0.74757 (15)	0.0201 (4)
H25	0.2459	0.3848	0.8104	0.024*
C26	0.31918 (18)	0.43339 (15)	0.71970 (15)	0.0202 (4)
H26	0.3805	0.4540	0.7635	0.024*
C27	0.30950 (16)	0.44411 (14)	0.62787 (15)	0.0171 (4)
H27	0.3655	0.4700	0.6090	0.021*
C28	0.17475 (16)	0.55761 (14)	0.42801 (15)	0.0160 (4)
C29	0.16252 (18)	0.59390 (16)	0.34128 (16)	0.0229 (5)
H29	0.1700	0.5570	0.2931	0.027*
C30	0.13949 (19)	0.68409 (17)	0.32633 (17)	0.0276 (5)
H30	0.1301	0.7087	0.2676	0.033*
C31	0.13014 (19)	0.73848 (16)	0.39722 (18)	0.0276 (5)
H31	0.1141	0.8000	0.3866	0.033*
C32	0.14410 (18)	0.70324 (16)	0.48264 (17)	0.0248 (5)
H32	0.1390	0.7409	0.5311	0.030*
C33	0.16567 (17)	0.61257 (15)	0.49848 (15)	0.0192 (4)
H33	0.1741	0.5884	0.5573	0.023*
C34	0.08567 (16)	0.38288 (14)	0.38090 (14)	0.0146 (4)
C35	-0.00808 (17)	0.42873 (15)	0.34475 (15)	0.0181 (4)
H35	-0.0107	0.4916	0.3522	0.022*
C36	-0.09766 (18)	0.38272 (16)	0.29785 (16)	0.0228 (5)
H36	-0.1612	0.4143	0.2721	0.027*
C37	-0.09484 (19)	0.29064 (16)	0.28831 (15)	0.0245 (5)
H37	-0.1567	0.2591	0.2574	0.029*
C38	-0.0015 (2)	0.24492 (16)	0.32404 (16)	0.0249 (5)
H38	0.0005	0.1819	0.3176	0.030*

Experimenteller Teil

C39	0.08885 (18)	0.29051 (15)	0.36910 (15)	0.0203 (4)
H39	0.1531	0.2590	0.3920	0.024*

Tabelle 96: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Au1	0.01256 (5)	0.01476 (5)	0.01434 (5)	0.00080 (3)	0.00599 (3)	0.00218 (3)
P1	0.0122 (2)	0.0135 (2)	0.0143 (2)	0.00103 (19)	0.00481 (19)	0.00252 (19)
O1	0.0183 (7)	0.0222 (8)	0.0159 (7)	0.0041 (6)	0.0086 (6)	0.0025 (6)
N2	0.0197 (9)	0.0193 (9)	0.0173 (9)	0.0033 (7)	0.0088 (7)	0.0041 (7)
N3	0.0129 (8)	0.0142 (8)	0.0156 (8)	0.0004 (6)	0.0056 (6)	-0.0002 (7)
C4	0.0142 (9)	0.0133 (9)	0.0157 (10)	-0.0011 (8)	0.0042 (8)	-0.0003 (8)
C5	0.0143 (9)	0.0121 (9)	0.0174 (10)	-0.0025 (8)	0.0053 (8)	-0.0034 (8)
N6	0.0179 (9)	0.0183 (9)	0.0141 (8)	-0.0020 (7)	0.0049 (7)	0.0010 (7)
C7	0.0208 (10)	0.0197 (11)	0.0131 (10)	-0.0013 (8)	0.0042 (8)	-0.0003 (8)
O7	0.0241 (8)	0.0484 (11)	0.0250 (9)	0.0104 (8)	0.0115 (7)	0.0163 (8)
C8	0.0220 (10)	0.0202 (11)	0.0130 (10)	-0.0058 (9)	0.0012 (8)	-0.0015 (8)
C9	0.0224 (11)	0.0192 (11)	0.0231 (12)	-0.0056 (9)	-0.0013 (9)	0.0009 (9)
C10	0.0267 (12)	0.0206 (12)	0.0297 (13)	-0.0043 (10)	-0.0086 (10)	0.0044 (10)
C11	0.0456 (16)	0.0279 (13)	0.0189 (12)	-0.0118 (12)	-0.0105 (11)	0.0081 (10)
C12	0.0498 (17)	0.0404 (16)	0.0171 (12)	-0.0109 (13)	0.0103 (11)	0.0040 (11)
C13	0.0320 (13)	0.0300 (13)	0.0177 (11)	-0.0028 (10)	0.0067 (10)	0.0017 (10)
C14	0.0131 (9)	0.0200 (11)	0.0142 (10)	-0.0001 (8)	0.0052 (7)	0.0026 (8)
C15	0.0202 (10)	0.0214 (11)	0.0191 (11)	0.0004 (9)	0.0059 (8)	-0.0005 (9)
C16	0.0305 (12)	0.0353 (14)	0.0155 (11)	-0.0021 (11)	0.0067 (9)	-0.0020 (10)
C17	0.0294 (12)	0.0349 (14)	0.0184 (11)	0.0009 (10)	0.0055 (9)	0.0067 (10)
C18	0.0200 (10)	0.0215 (11)	0.0244 (12)	0.0015 (9)	0.0068 (9)	0.0069 (9)
C19	0.0155 (9)	0.0195 (11)	0.0187 (10)	0.0011 (8)	0.0063 (8)	0.0018 (8)
O20	0.0357 (9)	0.0154 (8)	0.0190 (8)	0.0016 (7)	0.0093 (7)	0.0010 (6)
C21	0.0444 (15)	0.0153 (11)	0.0307 (13)	-0.0017 (10)	0.0164 (11)	-0.0002 (9)
C22	0.0138 (9)	0.0128 (9)	0.0156 (10)	0.0030 (7)	0.0054 (8)	0.0024 (7)
C23	0.0148 (9)	0.0147 (10)	0.0191 (10)	0.0012 (8)	0.0059 (8)	0.0009 (8)
C24	0.0198 (10)	0.0175 (10)	0.0227 (11)	0.0033 (8)	0.0117 (9)	0.0060 (8)
C25	0.0262 (11)	0.0193 (11)	0.0159 (10)	0.0071 (9)	0.0076 (9)	0.0044 (8)
C26	0.0215 (11)	0.0172 (10)	0.0187 (11)	0.0026 (8)	0.0002 (8)	0.0028 (8)
C27	0.0155 (9)	0.0153 (10)	0.0199 (10)	-0.0005 (8)	0.0039 (8)	0.0042 (8)
C28	0.0129 (9)	0.0141 (10)	0.0205 (10)	-0.0012 (8)	0.0035 (8)	0.0042 (8)
C29	0.0242 (11)	0.0224 (12)	0.0218 (11)	0.0009 (9)	0.0059 (9)	0.0059 (9)
C30	0.0289 (12)	0.0244 (12)	0.0270 (12)	0.0007 (10)	0.0035 (10)	0.0114 (10)
C31	0.0228 (11)	0.0164 (11)	0.0383 (14)	0.0009 (9)	-0.0001 (10)	0.0077 (10)
C32	0.0234 (11)	0.0168 (11)	0.0316 (13)	0.0007 (9)	0.0034 (10)	-0.0020 (9)
C33	0.0189 (10)	0.0175 (11)	0.0205 (11)	0.0002 (8)	0.0043 (8)	0.0025 (8)
C34	0.0174 (10)	0.0158 (10)	0.0116 (9)	-0.0007 (8)	0.0054 (8)	0.0001 (7)
C35	0.0186 (10)	0.0171 (10)	0.0183 (10)	0.0016 (8)	0.0046 (8)	0.0004 (8)
C36	0.0189 (11)	0.0235 (12)	0.0222 (11)	0.0001 (9)	-0.0005 (9)	0.0040 (9)
C37	0.0258 (11)	0.0240 (12)	0.0180 (11)	-0.0080 (9)	-0.0035 (9)	0.0032 (9)
C38	0.0360 (13)	0.0151 (11)	0.0201 (11)	-0.0035 (9)	0.0021 (10)	-0.0002 (9)
C39	0.0238 (11)	0.0169 (10)	0.0190 (11)	0.0037 (9)	0.0042 (9)	0.0015 (8)

Experimenteller Teil

Tabelle 97: Geometrische Parameter (Å, °).

Au1—C4	2.033 (2)	O20—C21	1.432 (3)
Au1—P1	2.2615 (5)	C21—H21A	0.9800
P1—C28	1.814 (2)	C21—H21B	0.9800
P1—C34	1.816 (2)	C21—H21C	0.9800
P1—C22	1.818 (2)	C22—C23	1.394 (3)
O1—N2	1.364 (2)	C22—C27	1.403 (3)
O1—C5	1.393 (2)	C23—C24	1.396 (3)
N2—N3	1.320 (2)	C23—H23	0.9500
N3—C4	1.367 (3)	C24—C25	1.387 (3)
N3—C14	1.444 (3)	C24—H24	0.9500
C4—C5	1.403 (3)	C25—C26	1.392 (3)
C5—N6	1.326 (3)	C25—H25	0.9500
N6—C7	1.358 (3)	C26—C27	1.389 (3)
C7—O7	1.234 (3)	C26—H26	0.9500
C7—C8	1.508 (3)	C27—H27	0.9500
C8—C9	1.392 (3)	C28—C33	1.391 (3)
C8—C13	1.394 (3)	C28—C29	1.405 (3)
C9—C10	1.392 (3)	C29—C30	1.390 (3)
C9—H9	0.9500	C29—H29	0.9500
C10—C11	1.383 (4)	C30—C31	1.392 (4)
C10—H10	0.9500	C30—H30	0.9500
C11—C12	1.379 (4)	C31—C32	1.377 (4)
C11—H11	0.9500	C31—H31	0.9500
C12—C13	1.398 (4)	C32—C33	1.395 (3)
C12—H12	0.9500	C32—H32	0.9500
C13—H13	0.9500	C33—H33	0.9500
C14—C15	1.387 (3)	C34—C35	1.391 (3)
C14—C19	1.400 (3)	C34—C39	1.398 (3)
C15—C16	1.392 (3)	C35—C36	1.387 (3)
C15—H15	0.9500	C35—H35	0.9500
C16—C17	1.377 (4)	C36—C37	1.389 (3)
C16—H16	0.9500	C36—H36	0.9500
C17—C18	1.386 (3)	C37—C38	1.385 (3)
C17—H17	0.9500	C37—H37	0.9500
C18—C19	1.397 (3)	C38—C39	1.383 (3)
C18—H18	0.9500	C38—H38	0.9500
C19—O20	1.362 (3)	C39—H39	0.9500
C4—Au1—P1	176.75 (6)	O20—C21—H21B	109.5
C28—P1—C34	104.93 (10)	H21A—C21—H21B	109.5
C28—P1—C22	105.78 (10)	O20—C21—H21C	109.5
C34—P1—C22	105.62 (9)	H21A—C21—H21C	109.5
C28—P1—Au1	110.79 (7)	H21B—C21—H21C	109.5
C34—P1—Au1	112.31 (7)	C23—C22—C27	119.27 (19)
C22—P1—Au1	116.55 (7)	C23—C22—P1	122.17 (16)
N2—O1—C5	110.66 (15)	C27—C22—P1	118.54 (15)

Experimenteller Teil

N3—N2—O1	103.28 (15)	C22—C23—C24	120.1 (2)
N2—N3—C4	116.60 (17)	C22—C23—H23	119.9
N2—N3—C14	117.15 (16)	C24—C23—H23	119.9
C4—N3—C14	126.25 (17)	C25—C24—C23	120.2 (2)
N3—C4—C5	102.46 (17)	C25—C24—H24	119.9
N3—C4—Au1	126.89 (15)	C23—C24—H24	119.9
C5—C4—Au1	130.65 (15)	C24—C25—C26	120.0 (2)
N6—C5—O1	112.54 (18)	C24—C25—H25	120.0
N6—C5—C4	140.5 (2)	C26—C25—H25	120.0
O1—C5—C4	106.98 (17)	C27—C26—C25	120.0 (2)
C5—N6—C7	119.90 (18)	C27—C26—H26	120.0
O7—C7—N6	127.5 (2)	C25—C26—H26	120.0
O7—C7—C8	118.7 (2)	C26—C27—C22	120.3 (2)
N6—C7—C8	113.77 (18)	C26—C27—H27	119.8
C9—C8—C13	119.3 (2)	C22—C27—H27	119.8
C9—C8—C7	118.9 (2)	C33—C28—C29	119.7 (2)
C13—C8—C7	121.8 (2)	C33—C28—P1	122.41 (16)
C8—C9—C10	120.6 (2)	C29—C28—P1	117.87 (17)
C8—C9—H9	119.7	C30—C29—C28	119.7 (2)
C10—C9—H9	119.7	C30—C29—H29	120.2
C11—C10—C9	119.6 (2)	C28—C29—H29	120.2
C11—C10—H10	120.2	C29—C30—C31	120.2 (2)
C9—C10—H10	120.2	C29—C30—H30	119.9
C12—C11—C10	120.6 (2)	C31—C30—H30	119.9
C12—C11—H11	119.7	C32—C31—C30	120.1 (2)
C10—C11—H11	119.7	C32—C31—H31	119.9
C11—C12—C13	120.0 (3)	C30—C31—H31	119.9
C11—C12—H12	120.0	C31—C32—C33	120.4 (2)
C13—C12—H12	120.0	C31—C32—H32	119.8
C8—C13—C12	119.9 (2)	C33—C32—H32	119.8
C8—C13—H13	120.1	C28—C33—C32	119.9 (2)
C12—C13—H13	120.1	C28—C33—H33	120.0
C15—C14—C19	121.7 (2)	C32—C33—H33	120.0
C15—C14—N3	118.75 (19)	C35—C34—C39	119.5 (2)
C19—C14—N3	119.54 (19)	C35—C34—P1	121.86 (16)
C14—C15—C16	119.1 (2)	C39—C34—P1	118.61 (16)
C14—C15—H15	120.4	C36—C35—C34	120.0 (2)
C16—C15—H15	120.4	C36—C35—H35	120.0
C17—C16—C15	119.8 (2)	C34—C35—H35	120.0
C17—C16—H16	120.1	C35—C36—C37	120.3 (2)
C15—C16—H16	120.1	C35—C36—H36	119.9
C16—C17—C18	121.2 (2)	C37—C36—H36	119.9
C16—C17—H17	119.4	C38—C37—C36	119.8 (2)
C18—C17—H17	119.4	C38—C37—H37	120.1
C17—C18—C19	120.1 (2)	C36—C37—H37	120.1
C17—C18—H18	120.0	C39—C38—C37	120.3 (2)
C19—C18—H18	120.0	C39—C38—H38	119.8

Experimenteller Teil

O20—C19—C18	125.3 (2)	C37—C38—H38	119.8
O20—C19—C14	116.61 (19)	C38—C39—C34	120.0 (2)
C18—C19—C14	118.1 (2)	C38—C39—H39	120.0
C19—O20—C21	117.06 (18)	C34—C39—H39	120.0
O20—C21—H21A	109.5		
C5—O1—N2—N3	0.9 (2)	C18—C19—O20—C21	4.2 (3)
O1—N2—N3—C4	-0.4 (2)	C14—C19—O20—C21	-174.3 (2)
O1—N2—N3—C14	-179.79 (16)	C28—P1—C22—C23	102.04 (18)
N2—N3—C4—C5	-0.2 (2)	C34—P1—C22—C23	-8.9 (2)
C14—N3—C4—C5	179.12 (19)	Au1—P1—C22—C23	-134.35 (15)
N2—N3—C4—Au1	179.77 (15)	C28—P1—C22—C27	-76.15 (18)
C14—N3—C4—Au1	-0.9 (3)	C34—P1—C22—C27	172.93 (16)
N2—O1—C5—N6	178.04 (17)	Au1—P1—C22—C27	47.46 (18)
N2—O1—C5—C4	-1.0 (2)	C27—C22—C23—C24	0.6 (3)
N3—C4—C5—N6	-177.9 (3)	P1—C22—C23—C24	-177.56 (16)
Au1—C4—C5—N6	2.1 (4)	C22—C23—C24—C25	1.4 (3)
N3—C4—C5—O1	0.7 (2)	C23—C24—C25—C26	-1.5 (3)
Au1—C4—C5—O1	-179.25 (14)	C24—C25—C26—C27	-0.4 (3)
O1—C5—N6—C7	172.54 (18)	C25—C26—C27—C22	2.4 (3)
C4—C5—N6—C7	-8.9 (4)	C23—C22—C27—C26	-2.5 (3)
C5—N6—C7—O7	-4.3 (4)	P1—C22—C27—C26	175.72 (17)
C5—N6—C7—C8	177.52 (18)	C34—P1—C28—C33	111.72 (18)
O7—C7—C8—C9	11.6 (3)	C22—P1—C28—C33	0.3 (2)
N6—C7—C8—C9	-170.0 (2)	Au1—P1—C28—C33	-126.84 (16)
O7—C7—C8—C13	-167.3 (2)	C34—P1—C28—C29	-69.64 (19)
N6—C7—C8—C13	11.0 (3)	C22—P1—C28—C29	178.96 (17)
C13—C8—C9—C10	-1.0 (3)	Au1—P1—C28—C29	51.80 (18)
C7—C8—C9—C10	-180.0 (2)	C33—C28—C29—C30	-1.2 (3)
C8—C9—C10—C11	0.5 (3)	P1—C28—C29—C30	-179.89 (18)
C9—C10—C11—C12	0.3 (4)	C28—C29—C30—C31	1.0 (4)
C10—C11—C12—C13	-0.6 (4)	C29—C30—C31—C32	0.3 (4)
C9—C8—C13—C12	0.6 (4)	C30—C31—C32—C33	-1.3 (4)
C7—C8—C13—C12	179.6 (2)	C29—C28—C33—C32	0.3 (3)
C11—C12—C13—C8	0.2 (4)	P1—C28—C33—C32	178.87 (17)
N2—N3—C14—C15	122.2 (2)	C31—C32—C33—C28	1.0 (3)
C4—N3—C14—C15	-57.1 (3)	C28—P1—C34—C35	-9.4 (2)
N2—N3—C14—C19	-58.9 (3)	C22—P1—C34—C35	102.13 (18)
C4—N3—C14—C19	121.8 (2)	Au1—P1—C34—C35	-129.82 (16)
C19—C14—C15—C16	0.7 (3)	C28—P1—C34—C39	170.87 (17)
N3—C14—C15—C16	179.70 (19)	C22—P1—C34—C39	-77.61 (18)
C14—C15—C16—C17	0.6 (4)	Au1—P1—C34—C39	50.44 (18)
C15—C16—C17—C18	-0.4 (4)	C39—C34—C35—C36	0.4 (3)
C16—C17—C18—C19	-1.1 (4)	P1—C34—C35—C36	-179.37 (17)
C17—C18—C19—O20	-176.1 (2)	C34—C35—C36—C37	1.3 (3)
C17—C18—C19—C14	2.4 (3)	C35—C36—C37—C38	-1.5 (4)
C15—C14—C19—O20	176.42 (19)	C36—C37—C38—C39	0.0 (4)

Experimenteller Teil

N3—C14—C19—O20	-2.5 (3)	C37—C38—C39—C34	1.7 (4)
C15—C14—C19—C18	-2.2 (3)	C35—C34—C39—C38	-1.9 (3)
N3—C14—C19—C18	178.84 (18)	P1—C34—C39—C38	177.88 (17)

4.8.12 *Bis*(*N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)-quecksilber(II) (**88**)

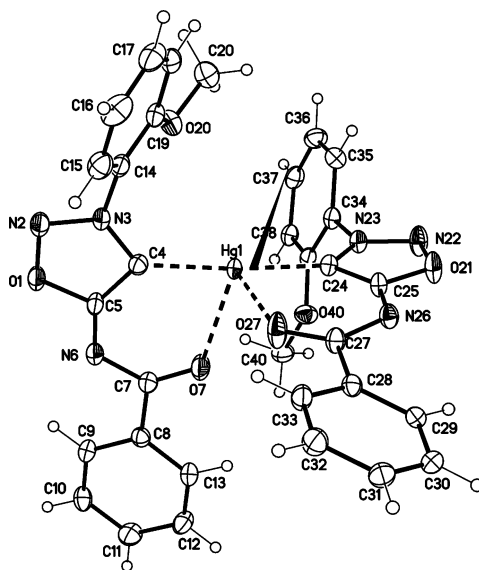


Tabelle 98: Kristalldaten.

$C_{32}H_{24}HgN_6O_6$	$Z = 2$
$M_r = 789.16$	$F(000) = 772$
Triclinic, <i>P</i> -1 (no.2)	$D_x = 1.783 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 10.4627 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 11.4660 (6) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9975 reflections
$c = 13.4682 (7) \text{ \AA}$	$\theta = 2.6\text{--}27.5^\circ$
$\alpha = 79.335 (2)^\circ$	$\mu = 5.29 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 68.151 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 89.637 (2)^\circ$	Blocks, colourless
$V = 1470.28 (13) \text{ \AA}^3$	$0.04 \times 0.02 \times 0.01 \text{ mm}$

Tabelle 99: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with PhotonII CPAD detector	6372 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.044$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.2^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -13 \rightarrow 13$
$T_{\text{min}} = 0.865$, $T_{\text{max}} = 0.942$	$k = -14 \rightarrow 14$
55028 measured reflections	$l = -17 \rightarrow 17$
6727 independent reflections	

Experimenteller Teil

Tabelle 100: Berechnungsverfeinerung.

Refinement on F^2	Primary atom site location: dual
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.024$	Hydrogen site location: difference Fourier map
$wR(F^2) = 0.050$	H-atom parameters constrained
$S = 1.19$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.005P)^2 + 3.850P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
6727 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
408 parameters	$\Delta_{\max} = 1.66 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\min} = -2.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: *publCIF*.

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 5+1 runs, 1126 frames, 60 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 101: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hg1	0.50136 (2)	0.34246 (2)	0.25360 (2)	0.01582 (4)
O1	0.3377 (3)	0.2759 (3)	0.59927 (19)	0.0321 (6)
N2	0.2535 (3)	0.3620 (3)	0.5802 (2)	0.0315 (7)
N3	0.3011 (3)	0.3920 (3)	0.4734 (2)	0.0209 (6)
C4	0.4096 (3)	0.3330 (3)	0.4187 (3)	0.0192 (6)
C5	0.4355 (3)	0.2568 (3)	0.5021 (3)	0.0221 (7)
N6	0.5219 (3)	0.1768 (3)	0.5142 (2)	0.0228 (6)
C7	0.6241 (3)	0.1535 (3)	0.4243 (3)	0.0207 (7)
O7	0.6466 (3)	0.1985 (3)	0.3273 (2)	0.0341 (6)
C8	0.7183 (3)	0.0638 (3)	0.4481 (3)	0.0195 (6)
C9	0.6882 (3)	-0.0034 (3)	0.5530 (3)	0.0216 (7)
H9	0.6063	0.0084	0.6111	0.026*
C10	0.7756 (4)	-0.0860 (3)	0.5727 (3)	0.0254 (7)
H10	0.7538	-0.1315	0.6441	0.031*
C11	0.8956 (4)	-0.1032 (3)	0.4887 (3)	0.0287 (8)
H11	0.9559	-0.1608	0.5022	0.034*
C12	0.9274 (4)	-0.0360 (3)	0.3850 (3)	0.0277 (8)
H12	1.0104	-0.0467	0.3275	0.033*
C13	0.8393 (4)	0.0465 (3)	0.3646 (3)	0.0234 (7)
H13	0.8615	0.0917	0.2930	0.028*
C14	0.2372 (3)	0.4895 (3)	0.4292 (3)	0.0209 (7)
C15	0.2543 (4)	0.6011 (3)	0.4504 (3)	0.0285 (8)
H15	0.3091	0.6128	0.4907	0.034*

Experimenteller Teil

C16	0.1907 (4)	0.6949 (3)	0.4120 (3)	0.0329 (9)
H16	0.2027	0.7724	0.4243	0.039*
C17	0.1089 (4)	0.6744 (3)	0.3554 (3)	0.0315 (9)
H17	0.0630	0.7384	0.3308	0.038*
C18	0.0924 (4)	0.5636 (3)	0.3337 (3)	0.0246 (7)
H18	0.0365	0.5522	0.2942	0.029*
C19	0.1579 (3)	0.4689 (3)	0.3700 (3)	0.0207 (7)
O20	0.1508 (3)	0.3565 (2)	0.3534 (2)	0.0261 (5)
C20	0.0734 (4)	0.3347 (3)	0.2888 (3)	0.0303 (8)
H20A	-0.0229	0.3524	0.3247	0.045*
H20B	0.0771	0.2511	0.2818	0.045*
H20C	0.1134	0.3858	0.2163	0.045*
O21	0.6802 (3)	0.3999 (2)	-0.09195 (19)	0.0276 (6)
N22	0.5952 (3)	0.3008 (3)	-0.0722 (2)	0.0271 (7)
N23	0.5379 (3)	0.2744 (2)	0.0351 (2)	0.0187 (5)
C24	0.5759 (3)	0.3471 (3)	0.0892 (3)	0.0174 (6)
C25	0.6734 (3)	0.4291 (3)	0.0052 (3)	0.0195 (6)
N26	0.7592 (3)	0.5197 (2)	-0.0077 (2)	0.0200 (6)
C27	0.7669 (3)	0.5497 (3)	0.0828 (3)	0.0202 (7)
O27	0.6923 (3)	0.5095 (2)	0.1791 (2)	0.0353 (7)
C28	0.8785 (3)	0.6436 (3)	0.0597 (3)	0.0185 (6)
C29	0.9918 (3)	0.6677 (3)	-0.0398 (3)	0.0193 (6)
H29	0.9989	0.6237	-0.0947	0.023*
C30	1.0934 (3)	0.7550 (3)	-0.0588 (3)	0.0227 (7)
H30	1.1708	0.7702	-0.1260	0.027*
C31	1.0816 (4)	0.8206 (3)	0.0213 (3)	0.0266 (8)
H31	1.1502	0.8816	0.0082	0.032*
C32	0.9697 (4)	0.7968 (3)	0.1201 (3)	0.0272 (8)
H32	0.9620	0.8414	0.1747	0.033*
C33	0.8694 (4)	0.7083 (3)	0.1392 (3)	0.0237 (7)
H33	0.7937	0.6916	0.2074	0.028*
C34	0.4423 (3)	0.1698 (3)	0.0806 (3)	0.0180 (6)
C35	0.3166 (4)	0.1749 (3)	0.0690 (3)	0.0240 (7)
H35	0.2908	0.2474	0.0368	0.029*
C36	0.2286 (4)	0.0729 (3)	0.1048 (3)	0.0264 (7)
H36	0.1411	0.0748	0.0986	0.032*
C37	0.2698 (3)	-0.0315 (3)	0.1497 (3)	0.0235 (7)
H37	0.2110	-0.1020	0.1714	0.028*
C38	0.3949 (3)	-0.0368 (3)	0.1641 (3)	0.0200 (7)
H38	0.4197	-0.1093	0.1970	0.024*
C39	0.4836 (3)	0.0662 (3)	0.1293 (3)	0.0180 (6)
O40	0.6079 (2)	0.0729 (2)	0.1376 (2)	0.0247 (5)
C40	0.6524 (4)	-0.0335 (3)	0.1867 (3)	0.0278 (8)
H40A	0.5808	-0.0663	0.2580	0.042*
H40B	0.7380	-0.0146	0.1960	0.042*
H40C	0.6688	-0.0921	0.1395	0.042*

Experimenteller Teil

Tabelle 102: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Hg1	0.01763 (6)	0.01677 (6)	0.01029 (6)	-0.00004 (4)	-0.00255 (4)	-0.00175 (4)
O1	0.0317 (14)	0.0480 (17)	0.0141 (12)	0.0179 (13)	-0.0061 (10)	-0.0062 (11)
N2	0.0317 (17)	0.045 (2)	0.0160 (14)	0.0175 (15)	-0.0070 (13)	-0.0070 (13)
N3	0.0211 (14)	0.0260 (15)	0.0141 (13)	0.0029 (12)	-0.0048 (11)	-0.0044 (11)
C4	0.0174 (15)	0.0213 (16)	0.0173 (16)	-0.0004 (13)	-0.0047 (12)	-0.0034 (13)
C5	0.0209 (16)	0.0293 (18)	0.0139 (15)	0.0012 (14)	-0.0031 (13)	-0.0061 (13)
N6	0.0235 (14)	0.0282 (15)	0.0152 (13)	0.0040 (12)	-0.0060 (11)	-0.0036 (12)
C7	0.0203 (16)	0.0225 (17)	0.0177 (16)	0.0003 (13)	-0.0059 (13)	-0.0033 (13)
O7	0.0343 (15)	0.0453 (16)	0.0160 (12)	0.0177 (13)	-0.0047 (11)	-0.0009 (11)
C8	0.0204 (16)	0.0208 (16)	0.0180 (16)	-0.0008 (13)	-0.0078 (13)	-0.0043 (13)
C9	0.0220 (16)	0.0207 (16)	0.0177 (16)	0.0001 (13)	-0.0028 (13)	-0.0032 (13)
C10	0.0324 (19)	0.0221 (17)	0.0178 (16)	0.0003 (15)	-0.0069 (14)	0.0005 (13)
C11	0.0282 (19)	0.0250 (18)	0.031 (2)	0.0087 (15)	-0.0103 (16)	-0.0016 (15)
C12	0.0229 (17)	0.0307 (19)	0.0245 (18)	0.0049 (15)	-0.0025 (14)	-0.0067 (15)
C13	0.0252 (17)	0.0250 (17)	0.0168 (16)	0.0001 (14)	-0.0051 (13)	-0.0023 (13)
C14	0.0201 (16)	0.0222 (16)	0.0163 (15)	0.0043 (13)	-0.0027 (13)	-0.0030 (13)
C15	0.0265 (18)	0.0297 (19)	0.0291 (19)	0.0005 (15)	-0.0077 (15)	-0.0112 (16)
C16	0.032 (2)	0.0191 (18)	0.042 (2)	0.0015 (15)	-0.0052 (17)	-0.0114 (16)
C17	0.031 (2)	0.0228 (18)	0.030 (2)	0.0090 (15)	-0.0019 (16)	0.0001 (15)
C18	0.0239 (17)	0.0277 (18)	0.0169 (16)	0.0014 (14)	-0.0039 (13)	-0.0002 (14)
C19	0.0216 (16)	0.0213 (16)	0.0146 (15)	0.0004 (13)	-0.0022 (12)	-0.0023 (12)
O20	0.0353 (14)	0.0229 (12)	0.0235 (13)	0.0023 (11)	-0.0145 (11)	-0.0050 (10)
C20	0.034 (2)	0.0292 (19)	0.0281 (19)	-0.0019 (16)	-0.0134 (16)	-0.0037 (15)
O21	0.0401 (15)	0.0252 (13)	0.0131 (11)	-0.0132 (11)	-0.0059 (10)	-0.0014 (10)
N22	0.0373 (17)	0.0227 (15)	0.0164 (14)	-0.0124 (13)	-0.0053 (12)	-0.0013 (12)
N23	0.0227 (14)	0.0170 (13)	0.0143 (13)	-0.0023 (11)	-0.0051 (11)	-0.0020 (10)
C24	0.0201 (15)	0.0165 (15)	0.0143 (15)	0.0010 (12)	-0.0047 (12)	-0.0037 (12)
C25	0.0242 (16)	0.0199 (16)	0.0126 (15)	-0.0009 (13)	-0.0051 (12)	-0.0024 (12)
N26	0.0246 (14)	0.0177 (13)	0.0157 (13)	-0.0043 (11)	-0.0062 (11)	-0.0011 (11)
C27	0.0241 (17)	0.0174 (16)	0.0161 (15)	-0.0017 (13)	-0.0047 (13)	-0.0019 (12)
O27	0.0437 (16)	0.0388 (16)	0.0159 (12)	-0.0235 (13)	-0.0032 (11)	-0.0032 (11)
C28	0.0193 (15)	0.0186 (15)	0.0158 (15)	-0.0003 (12)	-0.0063 (12)	0.0000 (12)
C29	0.0194 (15)	0.0232 (16)	0.0162 (15)	0.0035 (13)	-0.0080 (13)	-0.0036 (13)
C30	0.0167 (15)	0.0297 (18)	0.0187 (16)	-0.0012 (13)	-0.0048 (13)	-0.0013 (14)
C31	0.0212 (17)	0.0314 (19)	0.0262 (18)	-0.0062 (15)	-0.0087 (14)	-0.0030 (15)
C32	0.0265 (18)	0.0320 (19)	0.0253 (18)	-0.0026 (15)	-0.0095 (15)	-0.0113 (15)
C33	0.0220 (16)	0.0301 (19)	0.0171 (16)	-0.0038 (14)	-0.0051 (13)	-0.0052 (14)
C34	0.0218 (16)	0.0160 (15)	0.0149 (15)	-0.0034 (12)	-0.0047 (12)	-0.0041 (12)
C35	0.0247 (17)	0.0258 (18)	0.0233 (17)	0.0026 (14)	-0.0114 (14)	-0.0044 (14)
C36	0.0202 (17)	0.0311 (19)	0.0286 (19)	-0.0005 (14)	-0.0095 (14)	-0.0069 (15)
C37	0.0224 (17)	0.0230 (17)	0.0213 (17)	-0.0053 (14)	-0.0036 (13)	-0.0052 (14)
C38	0.0225 (16)	0.0174 (15)	0.0172 (15)	-0.0006 (13)	-0.0041 (13)	-0.0036 (12)
C39	0.0174 (15)	0.0205 (16)	0.0146 (15)	-0.0009 (12)	-0.0036 (12)	-0.0049 (12)
O40	0.0205 (12)	0.0227 (12)	0.0298 (13)	-0.0014 (10)	-0.0113 (10)	0.0014 (10)
C40	0.0220 (17)	0.0315 (19)	0.0285 (19)	0.0075 (15)	-0.0100 (15)	-0.0016 (15)

Experimenteller Teil

Tabelle 103: Geometrische Parameter (Å, °).

Hg1—C24	2.046 (3)	C20—H20B	0.9800
Hg1—C4	2.050 (3)	C20—H20C	0.9800
Hg1—O7	2.551 (3)	O21—N22	1.371 (4)
Hg1—O27	2.552 (2)	O21—C25	1.386 (4)
O1—N2	1.371 (4)	N22—N23	1.317 (4)
O1—C5	1.383 (4)	N23—C24	1.351 (4)
N2—N3	1.313 (4)	N23—C34	1.450 (4)
N3—C4	1.356 (4)	C24—C25	1.402 (4)
N3—C14	1.446 (4)	C25—N26	1.320 (4)
C4—C5	1.399 (5)	N26—C27	1.357 (4)
C5—N6	1.315 (4)	C27—O27	1.238 (4)
N6—C7	1.355 (4)	C27—C28	1.497 (4)
C7—O7	1.245 (4)	C28—C33	1.387 (5)
C7—C8	1.494 (5)	C28—C29	1.401 (4)
C8—C13	1.388 (5)	C29—C30	1.384 (5)
C8—C9	1.399 (5)	C29—H29	0.9500
C9—C10	1.372 (5)	C30—C31	1.395 (5)
C9—H9	0.9500	C30—H30	0.9500
C10—C11	1.385 (5)	C31—C32	1.388 (5)
C10—H10	0.9500	C31—H31	0.9500
C11—C12	1.383 (5)	C32—C33	1.384 (5)
C11—H11	0.9500	C32—H32	0.9500
C12—C13	1.378 (5)	C33—H33	0.9500
C12—H12	0.9500	C34—C35	1.381 (5)
C13—H13	0.9500	C34—C39	1.394 (4)
C14—C15	1.388 (5)	C35—C36	1.387 (5)
C14—C19	1.395 (5)	C35—H35	0.9500
C15—C16	1.382 (5)	C36—C37	1.379 (5)
C15—H15	0.9500	C36—H36	0.9500
C16—C17	1.387 (6)	C37—C38	1.391 (5)
C16—H16	0.9500	C37—H37	0.9500
C17—C18	1.380 (5)	C38—C39	1.400 (4)
C17—H17	0.9500	C38—H38	0.9500
C18—C19	1.389 (5)	C39—O40	1.350 (4)
C18—H18	0.9500	O40—C40	1.437 (4)
C19—O20	1.355 (4)	C40—H40A	0.9800
O20—C20	1.443 (4)	C40—H40B	0.9800
C20—H20A	0.9800	C40—H40C	0.9800
C24—Hg1—C4	174.81 (13)	O20—C20—H20C	109.5
C24—Hg1—O7	105.40 (10)	H20A—C20—H20C	109.5
C4—Hg1—O7	77.41 (11)	H20B—C20—H20C	109.5
C24—Hg1—O27	77.17 (11)	N22—O21—C25	110.6 (2)
C4—Hg1—O27	107.24 (11)	N23—N22—O21	103.1 (2)
O7—Hg1—O27	92.59 (10)	N22—N23—C24	116.4 (3)

Experimenteller Teil

N2—O1—C5	110.7 (3)	N22—N23—C34	115.6 (3)
N3—N2—O1	103.4 (3)	C24—N23—C34	128.0 (3)
N2—N3—C4	116.0 (3)	N23—C24—C25	103.3 (3)
N2—N3—C14	115.7 (3)	N23—C24—Hg1	128.1 (2)
C4—N3—C14	128.2 (3)	C25—C24—Hg1	128.6 (2)
N3—C4—C5	103.5 (3)	N26—C25—O21	113.9 (3)
N3—C4—Hg1	128.0 (2)	N26—C25—C24	139.6 (3)
C5—C4—Hg1	128.3 (2)	O21—C25—C24	106.5 (3)
N6—C5—O1	114.1 (3)	C25—N26—C27	118.2 (3)
N6—C5—C4	139.5 (3)	O27—C27—N26	127.4 (3)
O1—C5—C4	106.4 (3)	O27—C27—C28	118.4 (3)
C5—N6—C7	119.0 (3)	N26—C27—C28	114.2 (3)
O7—C7—N6	127.2 (3)	C27—O27—Hg1	128.3 (2)
O7—C7—C8	118.5 (3)	C33—C28—C29	119.2 (3)
N6—C7—C8	114.3 (3)	C33—C28—C27	119.0 (3)
C7—O7—Hg1	127.8 (2)	C29—C28—C27	121.8 (3)
C13—C8—C9	118.8 (3)	C30—C29—C28	120.5 (3)
C13—C8—C7	119.6 (3)	C30—C29—H29	119.7
C9—C8—C7	121.6 (3)	C28—C29—H29	119.7
C10—C9—C8	120.6 (3)	C29—C30—C31	119.6 (3)
C10—C9—H9	119.7	C29—C30—H30	120.2
C8—C9—H9	119.7	C31—C30—H30	120.2
C9—C10—C11	120.2 (3)	C32—C31—C30	120.1 (3)
C9—C10—H10	119.9	C32—C31—H31	120.0
C11—C10—H10	119.9	C30—C31—H31	120.0
C12—C11—C10	119.6 (3)	C33—C32—C31	120.1 (3)
C12—C11—H11	120.2	C33—C32—H32	120.0
C10—C11—H11	120.2	C31—C32—H32	120.0
C13—C12—C11	120.4 (3)	C32—C33—C28	120.6 (3)
C13—C12—H12	119.8	C32—C33—H33	119.7
C11—C12—H12	119.8	C28—C33—H33	119.7
C12—C13—C8	120.3 (3)	C35—C34—C39	122.5 (3)
C12—C13—H13	119.8	C35—C34—N23	118.6 (3)
C8—C13—H13	119.8	C39—C34—N23	118.8 (3)
C15—C14—C19	122.0 (3)	C34—C35—C36	119.1 (3)
C15—C14—N3	118.1 (3)	C34—C35—H35	120.4
C19—C14—N3	119.9 (3)	C36—C35—H35	120.4
C16—C15—C14	119.2 (4)	C37—C36—C35	119.1 (3)
C16—C15—H15	120.4	C37—C36—H36	120.4
C14—C15—H15	120.4	C35—C36—H36	120.4
C15—C16—C17	119.0 (3)	C36—C37—C38	122.1 (3)
C15—C16—H16	120.5	C36—C37—H37	119.0
C17—C16—H16	120.5	C38—C37—H37	119.0
C18—C17—C16	121.8 (3)	C37—C38—C39	119.1 (3)
C18—C17—H17	119.1	C37—C38—H38	120.4
C16—C17—H17	119.1	C39—C38—H38	120.4
C17—C18—C19	119.8 (3)	O40—C39—C34	117.0 (3)

Experimenteller Teil

C17—C18—H18	120.1	O40—C39—C38	125.1 (3)
C19—C18—H18	120.1	C34—C39—C38	117.9 (3)
O20—C19—C18	125.5 (3)	C39—O40—C40	117.6 (3)
O20—C19—C14	116.4 (3)	O40—C40—H40A	109.5
C18—C19—C14	118.1 (3)	O40—C40—H40B	109.5
C19—O20—C20	117.2 (3)	H40A—C40—H40B	109.5
O20—C20—H20A	109.5	O40—C40—H40C	109.5
O20—C20—H20B	109.5	H40A—C40—H40C	109.5
H20A—C20—H20B	109.5	H40B—C40—H40C	109.5
C5—O1—N2—N3	0.3 (4)	C25—O21—N22—N23	1.2 (4)
O1—N2—N3—C4	0.5 (4)	O21—N22—N23—C24	0.4 (4)
O1—N2—N3—C14	-175.5 (3)	O21—N22—N23—C34	-179.1 (3)
N2—N3—C4—C5	-1.1 (4)	N22—N23—C24—C25	-1.7 (4)
C14—N3—C4—C5	174.3 (3)	C34—N23—C24—C25	177.6 (3)
N2—N3—C4—Hg1	173.9 (3)	N22—N23—C24—Hg1	175.6 (2)
C14—N3—C4—Hg1	-10.8 (5)	C34—N23—C24—Hg1	-5.0 (5)
O7—Hg1—C4—N3	178.3 (3)	O7—Hg1—C24—N23	87.4 (3)
O27—Hg1—C4—N3	89.5 (3)	O27—Hg1—C24—N23	176.6 (3)
O7—Hg1—C4—C5	-8.0 (3)	O7—Hg1—C24—C25	-96.0 (3)
O27—Hg1—C4—C5	-96.8 (3)	O27—Hg1—C24—C25	-6.8 (3)
N2—O1—C5—N6	178.7 (3)	N22—O21—C25—N26	176.1 (3)
N2—O1—C5—C4	-1.0 (4)	N22—O21—C25—C24	-2.2 (4)
N3—C4—C5—N6	-178.4 (4)	N23—C24—C25—N26	-175.3 (4)
Hg1—C4—C5—N6	6.7 (7)	Hg1—C24—C25—N26	7.4 (6)
N3—C4—C5—O1	1.2 (4)	N23—C24—C25—O21	2.3 (3)
Hg1—C4—C5—O1	-173.7 (2)	Hg1—C24—C25—O21	-175.0 (2)
O1—C5—N6—C7	-178.3 (3)	O21—C25—N26—C27	-175.6 (3)
C4—C5—N6—C7	1.3 (7)	C24—C25—N26—C27	1.9 (6)
C5—N6—C7—O7	-1.3 (6)	C25—N26—C27—O27	-7.7 (5)
C5—N6—C7—C8	178.3 (3)	C25—N26—C27—C28	173.1 (3)
N6—C7—O7—Hg1	-5.0 (5)	N26—C27—O27—Hg1	4.6 (6)
C8—C7—O7—Hg1	175.5 (2)	C28—C27—O27—Hg1	-176.3 (2)
C24—Hg1—O7—C7	-167.3 (3)	C24—Hg1—O27—C27	2.3 (3)
C4—Hg1—O7—C7	8.2 (3)	C4—Hg1—O27—C27	-174.9 (3)
O27—Hg1—O7—C7	115.3 (3)	O7—Hg1—O27—C27	107.5 (3)
O7—C7—C8—C13	10.0 (5)	O27—C27—C28—C33	-19.9 (5)
N6—C7—C8—C13	-169.6 (3)	N26—C27—C28—C33	159.4 (3)
O7—C7—C8—C9	-170.3 (3)	O27—C27—C28—C29	160.0 (3)
N6—C7—C8—C9	10.0 (5)	N26—C27—C28—C29	-20.8 (5)
C13—C8—C9—C10	-0.9 (5)	C33—C28—C29—C30	-0.1 (5)
C7—C8—C9—C10	179.4 (3)	C27—C28—C29—C30	-180.0 (3)
C8—C9—C10—C11	0.5 (5)	C28—C29—C30—C31	-1.0 (5)
C9—C10—C11—C12	0.5 (6)	C29—C30—C31—C32	1.1 (5)
C10—C11—C12—C13	-1.0 (6)	C30—C31—C32—C33	-0.2 (6)
C11—C12—C13—C8	0.6 (6)	C31—C32—C33—C28	-0.9 (6)
C9—C8—C13—C12	0.4 (5)	C29—C28—C33—C32	1.0 (5)

Experimenteller Teil

C7—C8—C13—C12	-179.9 (3)	C27—C28—C33—C32	-179.1 (3)
N2—N3—C14—C15	65.0 (4)	N22—N23—C34—C35	-70.6 (4)
C4—N3—C14—C15	-110.4 (4)	C24—N23—C34—C35	110.0 (4)
N2—N3—C14—C19	-113.2 (4)	N22—N23—C34—C39	106.0 (3)
C4—N3—C14—C19	71.4 (5)	C24—N23—C34—C39	-73.3 (4)
C19—C14—C15—C16	0.2 (5)	C39—C34—C35—C36	-1.3 (5)
N3—C14—C15—C16	-178.0 (3)	N23—C34—C35—C36	175.2 (3)
C14—C15—C16—C17	1.3 (5)	C34—C35—C36—C37	-1.0 (5)
C15—C16—C17—C18	-1.8 (6)	C35—C36—C37—C38	2.6 (5)
C16—C17—C18—C19	0.6 (5)	C36—C37—C38—C39	-1.8 (5)
C17—C18—C19—O20	-179.5 (3)	C35—C34—C39—O40	-178.9 (3)
C17—C18—C19—C14	1.0 (5)	N23—C34—C39—O40	4.6 (4)
C15—C14—C19—O20	179.0 (3)	C35—C34—C39—C38	2.1 (5)
N3—C14—C19—O20	-2.8 (4)	N23—C34—C39—C38	-174.4 (3)
C15—C14—C19—C18	-1.4 (5)	C37—C38—C39—O40	-179.4 (3)
N3—C14—C19—C18	176.8 (3)	C37—C38—C39—C34	-0.5 (5)
C18—C19—O20—C20	2.7 (5)	C34—C39—O40—C40	-179.4 (3)
C14—C19—O20—C20	-177.8 (3)	C38—C39—O40—C40	-0.5 (5)

Tabelle 104: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
C20—H20C···N26 ⁱ	0.98	2.64	3.599 (5)	168

Symmetry code: (i) -x+1, -y+1, -z.

4.8.13 (5-Benzamid-3-(*o*-methoxyphenyl)-1,2,3-oxadiazol-3-ium-4-yl)-triphenylborat (45)

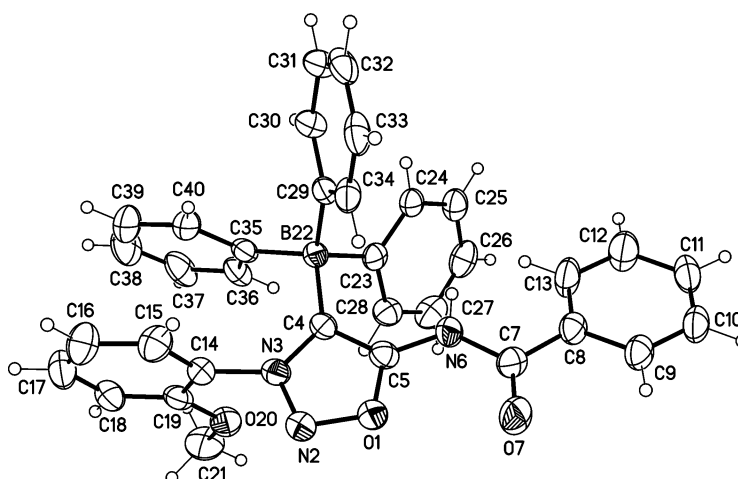


Tabelle 105: Kristalldaten.^{mm}

C ₃₄ H ₂₈ BN ₃ O ₃ ·0.25(C ₄ H ₁₀ O)	<i>Z</i> = 4
<i>M_r</i> = 555.93	<i>F</i> (000) = 1170

^{mm} Es wurde ein Molekül Diethylether pro Elementarzelle herausgerechnet.

Experimenteller Teil

Triclinic, <i>P</i> -1 (no.2)	$D_x = 1.269 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 11.2078 \text{ (4) \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$b = 16.0505 \text{ (6) \AA}$	Cell parameters from 9835 reflections
$c = 16.8226 \text{ (7) \AA}$	$\theta = 2.8\text{--}72.1^\circ$
$\alpha = 74.625 \text{ (2)^\circ}$	$\mu = 0.65 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 88.792 \text{ (2)^\circ}$	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 85.859 \text{ (2)^\circ}$	Plates, colourless
$V = 2910.3 \text{ (2) \AA}^3$	$0.20 \times 0.12 \times 0.06 \text{ mm}$

Tabelle 106: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with PhotonII CPAD detector	9893 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.038$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.7^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -13 \rightarrow 13$
$T_{\text{min}} = 0.819$, $T_{\text{max}} = 0.971$	$k = -19 \rightarrow 15$
38234 measured reflections	$l = -20 \rightarrow 20$
11373 independent reflections	

Tabelle 107: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Primary atom site location: dual
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.060$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.172$	H-atom parameters constrained
$S = 1.04$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0813P)^2 + 2.246P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
11373 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
741 parameters	$\Delta_{\text{max}} = 0.46 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\text{min}} = -0.28 \text{ e \AA}^{-3}$

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 10+1 runs, 1762 frames, 20/50 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> Refinement with the listed atoms show in one void residual electron density due to a heavily disordered diethylether which could not be refined with split atoms. Therefore the option "SQUEEZE" of the program package PLATON (Spek, A.L. (2009). Acta Cryst. D65, 148-155. Spek, A.L. (2015). Acta Cryst. C71, 9-18.) was used to create a hkl file taking into account the residual electron density in the void areas. Therefore the atoms list and unit card do not agree.

Experimenteller Teil

Tabelle 108: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.06786 (13)	0.13953 (10)	0.44072 (9)	0.0367 (3)
N2	0.17150 (16)	0.18081 (12)	0.43380 (11)	0.0365 (4)
N3	0.21234 (15)	0.17892 (11)	0.36037 (11)	0.0316 (4)
C4	0.14427 (18)	0.14025 (13)	0.31571 (12)	0.0300 (4)
C5	0.05251 (19)	0.11555 (13)	0.37093 (12)	0.0321 (4)
N6	-0.04504 (16)	0.07357 (12)	0.36081 (11)	0.0356 (4)
H6	-0.0482	0.0584	0.3144	0.043*
C7	-0.1393 (2)	0.05198 (14)	0.41441 (13)	0.0357 (5)
O7	-0.13932 (17)	0.06446 (13)	0.48263 (10)	0.0527 (5)
C8	-0.23981 (19)	0.01433 (14)	0.38165 (14)	0.0361 (5)
C9	-0.3315 (2)	-0.01620 (15)	0.43554 (15)	0.0412 (5)
H9	-0.3283	-0.0132	0.4911	0.049*
C10	-0.4275 (2)	-0.05088 (16)	0.40920 (16)	0.0454 (6)
H10	-0.4893	-0.0720	0.4471	0.054*
C11	-0.4352 (2)	-0.05535 (17)	0.32880 (17)	0.0478 (6)
H11	-0.5022	-0.0787	0.3111	0.057*
C12	-0.3442 (2)	-0.0254 (2)	0.27428 (17)	0.0566 (7)
H12	-0.3480	-0.0288	0.2189	0.068*
C13	-0.2473 (2)	0.00960 (19)	0.30031 (16)	0.0506 (6)
H13	-0.1854	0.0305	0.2624	0.061*
C14	0.32306 (18)	0.22031 (14)	0.33582 (13)	0.0332 (4)
C15	0.4312 (2)	0.17551 (16)	0.36100 (15)	0.0436 (5)
H15	0.4340	0.1175	0.3945	0.052*
C16	0.5356 (2)	0.21651 (19)	0.33663 (18)	0.0528 (6)
H16	0.6110	0.1871	0.3539	0.063*
C17	0.5295 (2)	0.30018 (19)	0.28718 (17)	0.0505 (6)
H17	0.6013	0.3278	0.2699	0.061*
C18	0.4202 (2)	0.34491 (16)	0.26220 (15)	0.0419 (5)
H18	0.4175	0.4025	0.2279	0.050*
C19	0.31506 (19)	0.30519 (14)	0.28757 (13)	0.0341 (4)
O20	0.20309 (14)	0.34176 (10)	0.26964 (10)	0.0414 (4)
C21	0.1915 (3)	0.42772 (17)	0.21660 (19)	0.0564 (7)
H21A	0.2341	0.4664	0.2406	0.085*
H21B	0.1066	0.4478	0.2104	0.085*
H21C	0.2257	0.4279	0.1625	0.085*
B22	0.1651 (2)	0.11690 (14)	0.22628 (14)	0.0288 (4)
C23	0.03199 (18)	0.13300 (13)	0.18251 (12)	0.0300 (4)
C24	-0.01117 (18)	0.07649 (14)	0.14103 (12)	0.0326 (4)
H24	0.0357	0.0247	0.1411	0.039*
C25	-0.1207 (2)	0.09332 (16)	0.09938 (14)	0.0406 (5)
H25	-0.1467	0.0536	0.0714	0.049*
C26	-0.1906 (2)	0.16754 (18)	0.09900 (15)	0.0468 (6)
H26	-0.2643	0.1800	0.0699	0.056*
C27	-0.1526 (2)	0.22408 (17)	0.14144 (15)	0.0465 (6)
H27	-0.2015	0.2745	0.1430	0.056*

Experimenteller Teil

C28	-0.0430 (2)	0.20684 (14)	0.18162 (13)	0.0368 (5)
H28	-0.0179	0.2468	0.2096	0.044*
C29	0.21474 (17)	0.01465 (13)	0.24732 (13)	0.0307 (4)
C30	0.2572 (2)	-0.02112 (15)	0.18338 (15)	0.0388 (5)
H30	0.2589	0.0154	0.1288	0.047*
C31	0.2968 (2)	-0.10774 (16)	0.19699 (19)	0.0490 (6)
H31	0.3233	-0.1296	0.1519	0.059*
C32	0.2979 (2)	-0.16221 (15)	0.2760 (2)	0.0512 (7)
H32	0.3253	-0.2214	0.2857	0.061*
C33	0.2588 (2)	-0.12922 (15)	0.33985 (17)	0.0455 (6)
H33	0.2597	-0.1660	0.3944	0.055*
C34	0.21790 (18)	-0.04293 (14)	0.32606 (14)	0.0367 (5)
H34	0.1911	-0.0222	0.3717	0.044*
C35	0.25913 (19)	0.17932 (13)	0.16729 (12)	0.0322 (4)
C36	0.2234 (2)	0.25665 (14)	0.10862 (13)	0.0380 (5)
H36	0.1404	0.2734	0.1014	0.046*
C37	0.3051 (3)	0.30944 (17)	0.06080 (16)	0.0522 (7)
H37	0.2776	0.3610	0.0212	0.063*
C38	0.4260 (3)	0.2873 (2)	0.07063 (19)	0.0634 (8)
H38	0.4821	0.3237	0.0383	0.076*
C39	0.4652 (3)	0.2115 (2)	0.1282 (2)	0.0618 (8)
H39	0.5485	0.1961	0.1356	0.074*
C40	0.3829 (2)	0.15808 (16)	0.17476 (16)	0.0440 (5)
H40	0.4111	0.1057	0.2128	0.053*
O101	0.54927 (13)	0.68579 (9)	0.29651 (9)	0.0353 (3)
N102	0.61362 (16)	0.75056 (11)	0.25144 (12)	0.0359 (4)
N103	0.70940 (14)	0.71016 (10)	0.23007 (10)	0.0278 (3)
C104	0.71652 (17)	0.62163 (12)	0.25683 (12)	0.0265 (4)
C105	0.61027 (17)	0.60943 (13)	0.30028 (12)	0.0291 (4)
N106	0.56304 (15)	0.53530 (11)	0.34475 (11)	0.0329 (4)
H106	0.6091	0.4869	0.3539	0.039*
C107	0.44707 (19)	0.53034 (15)	0.37682 (13)	0.0350 (5)
O107	0.37658 (14)	0.59378 (11)	0.36281 (12)	0.0504 (4)
C108	0.41692 (19)	0.44430 (14)	0.42891 (13)	0.0338 (4)
C109	0.5010 (2)	0.37993 (16)	0.46750 (14)	0.0416 (5)
H109	0.5839	0.3884	0.4599	0.050*
C110	0.4633 (3)	0.30261 (17)	0.51752 (16)	0.0494 (6)
H110	0.5209	0.2583	0.5443	0.059*
C111	0.3434 (3)	0.28975 (17)	0.52854 (15)	0.0484 (6)
H111	0.3185	0.2368	0.5631	0.058*
C112	0.2597 (2)	0.35348 (16)	0.48959 (16)	0.0461 (6)
H112	0.1770	0.3442	0.4968	0.055*
C113	0.2949 (2)	0.43083 (16)	0.44008 (15)	0.0405 (5)
H113	0.2367	0.4748	0.4136	0.049*
C114	0.79535 (18)	0.76651 (13)	0.18223 (13)	0.0305 (4)
C115	0.7909 (2)	0.78774 (17)	0.09766 (14)	0.0460 (6)
H115	0.7315	0.7666	0.0701	0.055*

Experimenteller Teil

C116	0.8753 (3)	0.84081 (19)	0.05347 (15)	0.0537 (7)
H116	0.8741	0.8570	-0.0051	0.064*
C117	0.9606 (2)	0.86985 (16)	0.09519 (15)	0.0459 (6)
H117	1.0189	0.9055	0.0646	0.055*
C118	0.9642 (2)	0.84882 (14)	0.18027 (13)	0.0356 (5)
H118	1.0241	0.8698	0.2076	0.043*
C119	0.87935 (18)	0.79676 (12)	0.22539 (12)	0.0286 (4)
O120	0.87000 (13)	0.77206 (10)	0.30872 (9)	0.0336 (3)
C121	0.9587 (2)	0.79954 (18)	0.35446 (15)	0.0464 (6)
H12A	1.0379	0.7756	0.3426	0.070*
H12B	0.9418	0.7789	0.4136	0.070*
H12C	0.9571	0.8629	0.3386	0.070*
B122	0.81864 (19)	0.55106 (14)	0.23510 (13)	0.0262 (4)
C123	0.77118 (18)	0.52101 (12)	0.15591 (11)	0.0275 (4)
C124	0.64989 (19)	0.51709 (13)	0.14030 (12)	0.0320 (4)
H124	0.5922	0.5399	0.1725	0.038*
C125	0.6100 (2)	0.48127 (15)	0.07982 (14)	0.0402 (5)
H125	0.5266	0.4790	0.0722	0.048*
C126	0.6915 (2)	0.44893 (15)	0.03059 (14)	0.0422 (5)
H126	0.6647	0.4250	-0.0113	0.051*
C127	0.8126 (2)	0.45196 (15)	0.04327 (14)	0.0401 (5)
H127	0.8696	0.4309	0.0094	0.048*
C128	0.8507 (2)	0.48584 (13)	0.10561 (13)	0.0341 (4)
H128	0.9342	0.4852	0.1146	0.041*
C129	0.82720 (17)	0.46507 (13)	0.31521 (12)	0.0297 (4)
C130	0.83855 (19)	0.38095 (14)	0.30517 (14)	0.0346 (4)
H130	0.8374	0.3738	0.2509	0.041*
C131	0.8513 (2)	0.30756 (16)	0.37115 (16)	0.0445 (5)
H131	0.8586	0.2518	0.3613	0.053*
C132	0.8535 (2)	0.31507 (18)	0.45053 (16)	0.0515 (6)
H132	0.8634	0.2649	0.4956	0.062*
C133	0.8412 (2)	0.3964 (2)	0.46389 (15)	0.0541 (7)
H133	0.8418	0.4023	0.5186	0.065*
C134	0.8279 (2)	0.46992 (17)	0.39742 (14)	0.0415 (5)
H134	0.8191	0.5253	0.4081	0.050*
C135	0.94857 (18)	0.59372 (13)	0.21910 (14)	0.0317 (4)
C136	1.0209 (2)	0.59694 (14)	0.28537 (17)	0.0418 (5)
H136	0.9935	0.5734	0.3400	0.050*
C137	1.1302 (2)	0.63304 (16)	0.2741 (2)	0.0541 (7)
H137	1.1756	0.6352	0.3205	0.065*
C138	1.1731 (2)	0.66571 (18)	0.1961 (2)	0.0617 (8)
H138	1.2495	0.6887	0.1884	0.074*
C139	1.1047 (3)	0.66518 (19)	0.1284 (2)	0.0617 (8)
H139	1.1338	0.6884	0.0742	0.074*
C140	0.9930 (2)	0.63030 (16)	0.14042 (16)	0.0440 (6)
H140	0.9460	0.6315	0.0937	0.053*

Experimenteller Teil

Tabelle 109: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0383 (8)	0.0387 (8)	0.0360 (8)	-0.0079 (6)	0.0052 (6)	-0.0138 (6)
N2	0.0369 (9)	0.0382 (10)	0.0381 (9)	-0.0068 (8)	0.0024 (7)	-0.0155 (8)
N3	0.0349 (9)	0.0285 (9)	0.0334 (9)	-0.0029 (7)	0.0010 (7)	-0.0114 (7)
C4	0.0327 (10)	0.0235 (9)	0.0340 (10)	-0.0037 (8)	0.0020 (8)	-0.0075 (8)
C5	0.0394 (11)	0.0277 (10)	0.0295 (10)	-0.0050 (8)	0.0017 (8)	-0.0074 (8)
N6	0.0380 (9)	0.0364 (10)	0.0337 (9)	-0.0116 (8)	0.0074 (7)	-0.0097 (7)
C7	0.0443 (12)	0.0288 (10)	0.0303 (10)	-0.0042 (9)	0.0080 (8)	-0.0018 (8)
O7	0.0568 (10)	0.0673 (12)	0.0371 (9)	-0.0233 (9)	0.0153 (7)	-0.0152 (8)
C8	0.0363 (11)	0.0287 (10)	0.0390 (11)	-0.0039 (8)	0.0053 (9)	-0.0014 (8)
C9	0.0410 (12)	0.0348 (12)	0.0432 (12)	-0.0062 (9)	0.0088 (9)	-0.0020 (9)
C10	0.0369 (12)	0.0373 (12)	0.0573 (15)	-0.0090 (9)	0.0124 (10)	-0.0035 (11)
C11	0.0353 (12)	0.0435 (13)	0.0631 (16)	-0.0133 (10)	0.0018 (10)	-0.0090 (11)
C12	0.0486 (14)	0.077 (2)	0.0465 (14)	-0.0215 (13)	0.0063 (11)	-0.0167 (13)
C13	0.0405 (12)	0.0650 (17)	0.0459 (13)	-0.0221 (12)	0.0132 (10)	-0.0100 (12)
C14	0.0312 (10)	0.0362 (11)	0.0358 (10)	-0.0056 (8)	0.0015 (8)	-0.0151 (9)
C15	0.0391 (12)	0.0418 (13)	0.0456 (13)	0.0027 (10)	-0.0003 (10)	-0.0056 (10)
C16	0.0335 (12)	0.0612 (17)	0.0598 (16)	0.0011 (11)	-0.0044 (11)	-0.0101 (13)
C17	0.0378 (12)	0.0565 (16)	0.0598 (15)	-0.0169 (11)	0.0023 (11)	-0.0164 (12)
C18	0.0449 (12)	0.0362 (12)	0.0479 (13)	-0.0110 (10)	0.0017 (10)	-0.0148 (10)
C19	0.0370 (11)	0.0287 (10)	0.0412 (11)	-0.0010 (8)	-0.0028 (8)	-0.0175 (9)
O20	0.0379 (8)	0.0320 (8)	0.0545 (9)	0.0037 (6)	-0.0018 (7)	-0.0134 (7)
C21	0.0634 (17)	0.0324 (13)	0.0695 (18)	0.0123 (12)	-0.0038 (13)	-0.0102 (12)
B22	0.0311 (11)	0.0248 (11)	0.0310 (11)	-0.0058 (8)	0.0047 (8)	-0.0075 (9)
C23	0.0326 (10)	0.0271 (10)	0.0274 (9)	-0.0052 (8)	0.0069 (7)	-0.0018 (7)
C24	0.0316 (10)	0.0323 (11)	0.0325 (10)	-0.0067 (8)	0.0057 (8)	-0.0056 (8)
C25	0.0368 (11)	0.0506 (14)	0.0343 (11)	-0.0124 (10)	0.0036 (9)	-0.0089 (10)
C26	0.0326 (11)	0.0602 (16)	0.0390 (12)	-0.0002 (10)	-0.0002 (9)	0.0012 (11)
C27	0.0445 (13)	0.0412 (13)	0.0457 (13)	0.0081 (10)	0.0032 (10)	-0.0004 (10)
C28	0.0422 (11)	0.0278 (10)	0.0379 (11)	-0.0005 (9)	0.0022 (9)	-0.0047 (8)
C29	0.0267 (9)	0.0262 (10)	0.0402 (11)	-0.0047 (7)	0.0006 (8)	-0.0102 (8)
C30	0.0424 (12)	0.0305 (11)	0.0462 (12)	-0.0031 (9)	0.0004 (9)	-0.0148 (9)
C31	0.0429 (13)	0.0380 (13)	0.0752 (18)	-0.0025 (10)	0.0016 (12)	-0.0309 (13)
C32	0.0316 (11)	0.0234 (11)	0.097 (2)	-0.0021 (9)	-0.0082 (12)	-0.0130 (12)
C33	0.0298 (10)	0.0320 (12)	0.0653 (16)	-0.0096 (9)	-0.0010 (10)	0.0055 (11)
C34	0.0272 (10)	0.0347 (11)	0.0456 (12)	-0.0068 (8)	0.0026 (8)	-0.0048 (9)
C35	0.0400 (11)	0.0280 (10)	0.0329 (10)	-0.0115 (8)	0.0075 (8)	-0.0139 (8)
C36	0.0511 (13)	0.0327 (11)	0.0322 (10)	-0.0170 (10)	0.0019 (9)	-0.0087 (9)
C37	0.0755 (18)	0.0422 (14)	0.0397 (12)	-0.0308 (13)	0.0046 (12)	-0.0057 (10)
C38	0.0698 (19)	0.0554 (17)	0.0664 (18)	-0.0382 (15)	0.0262 (15)	-0.0116 (14)
C39	0.0444 (14)	0.0625 (18)	0.084 (2)	-0.0224 (13)	0.0259 (14)	-0.0252 (16)
C40	0.0393 (12)	0.0401 (13)	0.0559 (14)	-0.0109 (10)	0.0154 (10)	-0.0177 (11)
O101	0.0317 (7)	0.0279 (7)	0.0462 (8)	-0.0020 (6)	0.0075 (6)	-0.0100 (6)
N102	0.0356 (9)	0.0256 (9)	0.0471 (10)	-0.0026 (7)	0.0075 (8)	-0.0114 (7)
N103	0.0301 (8)	0.0234 (8)	0.0324 (8)	-0.0039 (6)	0.0019 (6)	-0.0111 (6)
C104	0.0287 (9)	0.0241 (9)	0.0288 (9)	-0.0051 (7)	-0.0017 (7)	-0.0095 (7)

Experimenteller Teil

C105	0.0289 (9)	0.0259 (10)	0.0337 (10)	-0.0025 (7)	-0.0011 (7)	-0.0102 (8)
N106	0.0322 (9)	0.0274 (9)	0.0389 (9)	-0.0042 (7)	0.0053 (7)	-0.0083 (7)
C107	0.0306 (10)	0.0374 (12)	0.0373 (11)	-0.0086 (9)	-0.0014 (8)	-0.0087 (9)
O107	0.0288 (8)	0.0428 (10)	0.0724 (12)	-0.0028 (7)	0.0006 (7)	-0.0025 (8)
C108	0.0374 (11)	0.0365 (11)	0.0312 (10)	-0.0106 (9)	0.0047 (8)	-0.0137 (9)
C109	0.0402 (12)	0.0448 (13)	0.0388 (11)	-0.0103 (10)	0.0018 (9)	-0.0076 (10)
C110	0.0597 (15)	0.0412 (13)	0.0438 (13)	-0.0092 (11)	-0.0042 (11)	-0.0035 (10)
C111	0.0638 (16)	0.0418 (13)	0.0436 (13)	-0.0238 (12)	0.0115 (11)	-0.0141 (11)
C112	0.0469 (13)	0.0428 (13)	0.0563 (14)	-0.0198 (11)	0.0173 (11)	-0.0233 (11)
C113	0.0385 (11)	0.0396 (12)	0.0496 (13)	-0.0122 (9)	0.0093 (9)	-0.0207 (10)
C114	0.0359 (10)	0.0219 (9)	0.0350 (10)	-0.0061 (8)	0.0062 (8)	-0.0091 (8)
C115	0.0575 (14)	0.0500 (14)	0.0353 (11)	-0.0194 (12)	0.0031 (10)	-0.0158 (10)
C116	0.0745 (18)	0.0592 (16)	0.0290 (11)	-0.0268 (14)	0.0099 (11)	-0.0091 (11)
C117	0.0604 (15)	0.0378 (12)	0.0413 (12)	-0.0217 (11)	0.0149 (11)	-0.0099 (10)
C118	0.0434 (11)	0.0273 (10)	0.0389 (11)	-0.0126 (9)	0.0068 (9)	-0.0113 (8)
C119	0.0344 (10)	0.0195 (9)	0.0329 (10)	-0.0028 (7)	0.0041 (8)	-0.0088 (7)
O120	0.0345 (7)	0.0361 (8)	0.0313 (7)	-0.0114 (6)	0.0014 (6)	-0.0086 (6)
C121	0.0439 (13)	0.0612 (16)	0.0386 (12)	-0.0201 (11)	-0.0017 (10)	-0.0163 (11)
B122	0.0280 (10)	0.0227 (10)	0.0290 (10)	-0.0020 (8)	-0.0012 (8)	-0.0088 (8)
C123	0.0370 (10)	0.0192 (9)	0.0259 (9)	-0.0068 (7)	-0.0005 (7)	-0.0039 (7)
C124	0.0373 (10)	0.0303 (10)	0.0284 (9)	-0.0088 (8)	-0.0006 (8)	-0.0060 (8)
C125	0.0434 (12)	0.0420 (13)	0.0356 (11)	-0.0157 (10)	-0.0055 (9)	-0.0074 (9)
C126	0.0596 (14)	0.0388 (12)	0.0327 (11)	-0.0168 (11)	-0.0032 (10)	-0.0133 (9)
C127	0.0557 (14)	0.0321 (11)	0.0365 (11)	-0.0093 (10)	0.0043 (10)	-0.0145 (9)
C128	0.0398 (11)	0.0277 (10)	0.0376 (11)	-0.0061 (8)	0.0005 (8)	-0.0126 (8)
C129	0.0252 (9)	0.0319 (10)	0.0308 (10)	-0.0003 (7)	-0.0004 (7)	-0.0066 (8)
C130	0.0338 (10)	0.0299 (10)	0.0375 (11)	-0.0021 (8)	-0.0011 (8)	-0.0045 (8)
C131	0.0420 (12)	0.0326 (12)	0.0519 (14)	0.0002 (9)	-0.0039 (10)	0.0006 (10)
C132	0.0452 (13)	0.0508 (15)	0.0447 (13)	0.0048 (11)	-0.0018 (10)	0.0092 (11)
C133	0.0536 (15)	0.0717 (19)	0.0302 (11)	0.0086 (13)	-0.0038 (10)	-0.0049 (11)
C134	0.0434 (12)	0.0471 (13)	0.0325 (11)	0.0077 (10)	-0.0033 (9)	-0.0107 (10)
C135	0.0280 (9)	0.0235 (9)	0.0485 (12)	-0.0008 (7)	0.0028 (8)	-0.0187 (9)
C136	0.0361 (11)	0.0270 (11)	0.0645 (15)	0.0022 (9)	-0.0126 (10)	-0.0158 (10)
C137	0.0358 (12)	0.0358 (13)	0.096 (2)	-0.0016 (10)	-0.0114 (13)	-0.0258 (14)
C138	0.0334 (12)	0.0438 (15)	0.124 (3)	-0.0115 (11)	0.0100 (14)	-0.0478 (17)
C139	0.0615 (17)	0.0493 (15)	0.091 (2)	-0.0283 (13)	0.0429 (16)	-0.0438 (15)
C140	0.0467 (13)	0.0392 (12)	0.0567 (14)	-0.0174 (10)	0.0181 (11)	-0.0287 (11)

Tabelle 110: Geometrische Parameter (Å, °).

O1—C5	1.347 (3)	O101—C105	1.347 (2)
O1—N2	1.366 (2)	O101—N102	1.358 (2)
N2—N3	1.315 (2)	N102—N103	1.307 (2)
N3—C4	1.368 (3)	N103—C104	1.369 (3)
N3—C14	1.450 (3)	N103—C114	1.449 (2)
C4—C5	1.379 (3)	C104—C105	1.383 (3)
C4—B22	1.652 (3)	C104—B122	1.656 (3)
C5—N6	1.361 (3)	C105—N106	1.363 (3)

Experimenteller Teil

N6—C7	1.377 (3)	N106—C107	1.396 (3)
N6—H6	0.8800	N106—H106	0.8800
C7—O7	1.216 (3)	C107—O107	1.217 (3)
C7—C8	1.497 (3)	C107—C108	1.484 (3)
C8—C9	1.384 (3)	C108—C109	1.380 (3)
C8—C13	1.395 (3)	C108—C113	1.401 (3)
C9—C10	1.379 (4)	C109—C110	1.391 (3)
C9—H9	0.9500	C109—H109	0.9500
C10—C11	1.378 (4)	C110—C111	1.375 (4)
C10—H10	0.9500	C110—H110	0.9500
C11—C12	1.382 (4)	C111—C112	1.374 (4)
C11—H11	0.9500	C111—H111	0.9500
C12—C13	1.388 (4)	C112—C113	1.378 (3)
C12—H12	0.9500	C112—H112	0.9500
C13—H13	0.9500	C113—H113	0.9500
C14—C15	1.378 (3)	C114—C115	1.373 (3)
C14—C19	1.386 (3)	C114—C119	1.390 (3)
C15—C16	1.385 (4)	C115—C116	1.387 (3)
C15—H15	0.9500	C115—H115	0.9500
C16—C17	1.377 (4)	C116—C117	1.375 (4)
C16—H16	0.9500	C116—H116	0.9500
C17—C18	1.388 (4)	C117—C118	1.381 (3)
C17—H17	0.9500	C117—H117	0.9500
C18—C19	1.386 (3)	C118—C119	1.388 (3)
C18—H18	0.9500	C118—H118	0.9500
C19—O20	1.351 (3)	C119—O120	1.356 (2)
O20—C21	1.429 (3)	O120—C121	1.432 (3)
C21—H21A	0.9800	C121—H12A	0.9800
C21—H21B	0.9800	C121—H12B	0.9800
C21—H21C	0.9800	C121—H12C	0.9800
B22—C35	1.637 (3)	B122—C135	1.641 (3)
B22—C29	1.642 (3)	B122—C123	1.643 (3)
B22—C23	1.650 (3)	B122—C129	1.652 (3)
C23—C24	1.399 (3)	C123—C124	1.399 (3)
C23—C28	1.399 (3)	C123—C128	1.406 (3)
C24—C25	1.399 (3)	C124—C125	1.390 (3)
C24—H24	0.9500	C124—H124	0.9500
C25—C26	1.377 (4)	C125—C126	1.385 (4)
C25—H25	0.9500	C125—H125	0.9500
C26—C27	1.388 (4)	C126—C127	1.385 (4)
C26—H26	0.9500	C126—H126	0.9500
C27—C28	1.390 (3)	C127—C128	1.390 (3)
C27—H27	0.9500	C127—H127	0.9500
C28—H28	0.9500	C128—H128	0.9500
C29—C34	1.399 (3)	C129—C130	1.401 (3)
C29—C30	1.407 (3)	C129—C134	1.406 (3)
C30—C31	1.389 (3)	C130—C131	1.389 (3)

Experimenteller Teil

C30—H30	0.9500	C130—H130	0.9500
C31—C32	1.383 (4)	C131—C132	1.373 (4)
C31—H31	0.9500	C131—H131	0.9500
C32—C33	1.370 (4)	C132—C133	1.378 (4)
C32—H32	0.9500	C132—H132	0.9500
C33—C34	1.387 (3)	C133—C134	1.396 (4)
C33—H33	0.9500	C133—H133	0.9500
C34—H34	0.9500	C134—H134	0.9500
C35—C36	1.404 (3)	C135—C140	1.395 (3)
C35—C40	1.405 (3)	C135—C136	1.406 (3)
C36—C37	1.387 (3)	C136—C137	1.381 (3)
C36—H36	0.9500	C136—H136	0.9500
C37—C38	1.378 (5)	C137—C138	1.368 (5)
C37—H37	0.9500	C137—H137	0.9500
C38—C39	1.388 (5)	C138—C139	1.389 (5)
C38—H38	0.9500	C138—H138	0.9500
C39—C40	1.388 (3)	C139—C140	1.397 (3)
C39—H39	0.9500	C139—H139	0.9500
C40—H40	0.9500	C140—H140	0.9500
C5—O1—N2	108.42 (15)	C105—O101—N102	108.75 (15)
N3—N2—O1	103.76 (15)	N103—N102—O101	103.96 (15)
N2—N3—C4	116.43 (17)	N102—N103—C104	116.52 (16)
N2—N3—C14	115.67 (16)	N102—N103—C114	114.60 (16)
C4—N3—C14	127.88 (17)	C104—N103—C114	128.87 (16)
N3—C4—C5	100.02 (17)	N103—C104—C105	99.87 (16)
N3—C4—B22	132.88 (17)	N103—C104—B122	128.96 (17)
C5—C4—B22	126.80 (18)	C105—C104—B122	130.96 (17)
O1—C5—N6	120.87 (18)	O101—C105—N106	118.61 (17)
O1—C5—C4	111.38 (18)	O101—C105—C104	110.89 (17)
N6—C5—C4	127.74 (19)	N106—C105—C104	130.49 (19)
C5—N6—C7	127.88 (19)	C105—N106—C107	124.89 (18)
C5—N6—H6	116.1	C105—N106—H106	117.6
C7—N6—H6	116.1	C107—N106—H106	117.6
O7—C7—N6	121.2 (2)	O107—C107—N106	121.0 (2)
O7—C7—C8	123.7 (2)	O107—C107—C108	122.9 (2)
N6—C7—C8	115.09 (19)	N106—C107—C108	116.03 (19)
C9—C8—C13	118.5 (2)	C109—C108—C113	119.7 (2)
C9—C8—C7	117.5 (2)	C109—C108—C107	123.9 (2)
C13—C8—C7	124.02 (19)	C113—C108—C107	116.3 (2)
C10—C9—C8	120.5 (2)	C108—C109—C110	119.5 (2)
C10—C9—H9	119.7	C108—C109—H109	120.3
C8—C9—H9	119.7	C110—C109—H109	120.3
C11—C10—C9	121.1 (2)	C111—C110—C109	120.6 (3)
C11—C10—H10	119.5	C111—C110—H110	119.7
C9—C10—H10	119.5	C109—C110—H110	119.7
C10—C11—C12	119.1 (2)	C112—C111—C110	120.0 (2)

Experimenteller Teil

C10—C11—H11	120.4	C112—C111—H111	120.0
C12—C11—H11	120.4	C110—C111—H111	120.0
C11—C12—C13	120.1 (3)	C111—C112—C113	120.4 (2)
C11—C12—H12	119.9	C111—C112—H112	119.8
C13—C12—H12	119.9	C113—C112—H112	119.8
C12—C13—C8	120.6 (2)	C112—C113—C108	119.8 (2)
C12—C13—H13	119.7	C112—C113—H113	120.1
C8—C13—H13	119.7	C108—C113—H113	120.1
C15—C14—C19	122.3 (2)	C115—C114—C119	123.01 (19)
C15—C14—N3	120.0 (2)	C115—C114—N103	119.62 (19)
C19—C14—N3	117.68 (18)	C119—C114—N103	117.37 (17)
C14—C15—C16	118.8 (2)	C114—C115—C116	118.4 (2)
C14—C15—H15	120.6	C114—C115—H115	120.8
C16—C15—H15	120.6	C116—C115—H115	120.8
C17—C16—C15	119.7 (2)	C117—C116—C115	119.4 (2)
C17—C16—H16	120.2	C117—C116—H116	120.3
C15—C16—H16	120.2	C115—C116—H116	120.3
C16—C17—C18	121.2 (2)	C116—C117—C118	122.0 (2)
C16—C17—H17	119.4	C116—C117—H117	119.0
C18—C17—H17	119.4	C118—C117—H117	119.0
C19—C18—C17	119.7 (2)	C117—C118—C119	119.3 (2)
C19—C18—H18	120.2	C117—C118—H118	120.4
C17—C18—H18	120.2	C119—C118—H118	120.4
O20—C19—C18	125.9 (2)	O120—C119—C118	126.08 (18)
O20—C19—C14	115.84 (19)	O120—C119—C114	116.02 (17)
C18—C19—C14	118.3 (2)	C118—C119—C114	117.90 (19)
C19—O20—C21	117.34 (19)	C119—O120—C121	116.91 (16)
O20—C21—H21A	109.5	O120—C121—H12A	109.5
O20—C21—H21B	109.5	O120—C121—H12B	109.5
H21A—C21—H21B	109.5	H12A—C121—H12B	109.5
O20—C21—H21C	109.5	O120—C121—H12C	109.5
H21A—C21—H21C	109.5	H12A—C121—H12C	109.5
H21B—C21—H21C	109.5	H12B—C121—H12C	109.5
C35—B22—C29	111.17 (16)	C135—B122—C123	113.36 (16)
C35—B22—C23	109.90 (16)	C135—B122—C129	109.94 (16)
C29—B22—C23	111.72 (16)	C123—B122—C129	107.88 (15)
C35—B22—C4	111.98 (16)	C135—B122—C104	109.88 (15)
C29—B22—C4	106.56 (16)	C123—B122—C104	108.14 (15)
C23—B22—C4	105.35 (16)	C129—B122—C104	107.43 (15)
C24—C23—C28	115.66 (19)	C124—C123—C128	114.95 (18)
C24—C23—B22	122.74 (18)	C124—C123—B122	122.95 (17)
C28—C23—B22	121.54 (19)	C128—C123—B122	121.53 (18)
C23—C24—C25	122.5 (2)	C125—C124—C123	123.0 (2)
C23—C24—H24	118.7	C125—C124—H124	118.5
C25—C24—H24	118.7	C123—C124—H124	118.5
C26—C25—C24	119.8 (2)	C126—C125—C124	120.1 (2)
C26—C25—H25	120.1	C126—C125—H125	119.9

Experimenteller Teil

C24—C25—H25	120.1	C124—C125—H125	119.9
C25—C26—C27	119.5 (2)	C127—C126—C125	119.1 (2)
C25—C26—H26	120.3	C127—C126—H126	120.5
C27—C26—H26	120.3	C125—C126—H126	120.5
C26—C27—C28	119.9 (2)	C126—C127—C128	119.9 (2)
C26—C27—H27	120.0	C126—C127—H127	120.0
C28—C27—H27	120.0	C128—C127—H127	120.0
C27—C28—C23	122.6 (2)	C127—C128—C123	122.9 (2)
C27—C28—H28	118.7	C127—C128—H128	118.5
C23—C28—H28	118.7	C123—C128—H128	118.5
C34—C29—C30	115.1 (2)	C130—C129—C134	115.01 (19)
C34—C29—B22	124.95 (19)	C130—C129—B122	121.48 (18)
C30—C29—B22	119.91 (19)	C134—C129—B122	123.48 (19)
C31—C30—C29	122.5 (2)	C131—C130—C129	122.8 (2)
C31—C30—H30	118.7	C131—C130—H130	118.6
C29—C30—H30	118.7	C129—C130—H130	118.6
C32—C31—C30	120.2 (2)	C132—C131—C130	120.4 (2)
C32—C31—H31	119.9	C132—C131—H131	119.8
C30—C31—H31	119.9	C130—C131—H131	119.8
C33—C32—C31	118.8 (2)	C131—C132—C133	119.1 (2)
C33—C32—H32	120.6	C131—C132—H132	120.4
C31—C32—H32	120.6	C133—C132—H132	120.4
C32—C33—C34	121.0 (2)	C132—C133—C134	120.3 (2)
C32—C33—H33	119.5	C132—C133—H133	119.9
C34—C33—H33	119.5	C134—C133—H133	119.9
C33—C34—C29	122.4 (2)	C133—C134—C129	122.4 (2)
C33—C34—H34	118.8	C133—C134—H134	118.8
C29—C34—H34	118.8	C129—C134—H134	118.8
C36—C35—C40	116.1 (2)	C140—C135—C136	116.0 (2)
C36—C35—B22	123.35 (19)	C140—C135—B122	122.94 (19)
C40—C35—B22	120.51 (19)	C136—C135—B122	121.0 (2)
C37—C36—C35	122.2 (2)	C137—C136—C135	122.5 (3)
C37—C36—H36	118.9	C137—C136—H136	118.7
C35—C36—H36	118.9	C135—C136—H136	118.7
C38—C37—C36	120.1 (3)	C138—C137—C136	120.0 (3)
C38—C37—H37	119.9	C138—C137—H137	120.0
C36—C37—H37	119.9	C136—C137—H137	120.0
C37—C38—C39	119.5 (2)	C137—C138—C139	119.9 (2)
C37—C38—H38	120.2	C137—C138—H138	120.1
C39—C38—H38	120.2	C139—C138—H138	120.1
C38—C39—C40	120.1 (3)	C138—C139—C140	119.7 (3)
C38—C39—H39	120.0	C138—C139—H139	120.2
C40—C39—H39	120.0	C140—C139—H139	120.2
C39—C40—C35	121.9 (3)	C135—C140—C139	121.8 (3)
C39—C40—H40	119.0	C135—C140—H140	119.1
C35—C40—H40	119.0	C139—C140—H140	119.1

Experimenteller Teil

C5—O1—N2—N3	-0.2 (2)	C105—O101—N102—N103	0.3 (2)
O1—N2—N3—C4	0.6 (2)	O101—N102—N103—C104	0.2 (2)
O1—N2—N3—C14	179.09 (16)	O101—N102—N103—C114	-178.53 (15)
N2—N3—C4—C5	-0.8 (2)	N102—N103—C104—C105	-0.5 (2)
C14—N3—C4—C5	-179.03 (19)	C114—N103—C104—C105	177.94 (18)
N2—N3—C4—B22	-174.5 (2)	N102—N103—C104—B122	174.65 (18)
C14—N3—C4—B22	7.2 (3)	C114—N103—C104—B122	-6.9 (3)
N2—O1—C5—N6	-179.36 (19)	N102—O101—C105—N106	178.28 (17)
N2—O1—C5—C4	-0.3 (2)	N102—O101—C105—C104	-0.7 (2)
N3—C4—C5—O1	0.6 (2)	N103—C104—C105—O101	0.7 (2)
B22—C4—C5—O1	174.90 (18)	B122—C104—C105—O101	-174.35 (18)
N3—C4—C5—N6	179.6 (2)	N103—C104—C105—N106	-178.1 (2)
B22—C4—C5—N6	-6.1 (4)	B122—C104—C105—N106	6.9 (4)
O1—C5—N6—C7	1.8 (3)	O101—C105—N106—C107	10.4 (3)
C4—C5—N6—C7	-177.1 (2)	C104—C105—N106—C107	-170.8 (2)
C5—N6—C7—O7	-5.3 (4)	C105—N106—C107—O107	3.9 (3)
C5—N6—C7—C8	173.7 (2)	C105—N106—C107—C108	-175.41 (18)
O7—C7—C8—C9	-7.1 (3)	O107—C107—C108—C109	-158.3 (2)
N6—C7—C8—C9	173.9 (2)	N106—C107—C108—C109	21.0 (3)
O7—C7—C8—C13	171.8 (2)	O107—C107—C108—C113	19.9 (3)
N6—C7—C8—C13	-7.2 (3)	N106—C107—C108—C113	-160.83 (19)
C13—C8—C9—C10	0.4 (4)	C113—C108—C109—C110	-0.4 (3)
C7—C8—C9—C10	179.3 (2)	C107—C108—C109—C110	177.6 (2)
C8—C9—C10—C11	-0.6 (4)	C108—C109—C110—C111	0.2 (4)
C9—C10—C11—C12	0.8 (4)	C109—C110—C111—C112	0.3 (4)
C10—C11—C12—C13	-0.8 (4)	C110—C111—C112—C113	-0.7 (4)
C11—C12—C13—C8	0.6 (5)	C111—C112—C113—C108	0.5 (4)
C9—C8—C13—C12	-0.4 (4)	C109—C108—C113—C112	0.1 (3)
C7—C8—C13—C12	-179.3 (3)	C107—C108—C113—C112	-178.1 (2)
N2—N3—C14—C15	83.5 (3)	N102—N103—C114—C115	-93.1 (2)
C4—N3—C14—C15	-98.3 (3)	C104—N103—C114—C115	88.4 (3)
N2—N3—C14—C19	-96.0 (2)	N102—N103—C114—C119	86.8 (2)
C4—N3—C14—C19	82.2 (3)	C104—N103—C114—C119	-91.7 (2)
C19—C14—C15—C16	-0.6 (4)	C119—C114—C115—C116	1.0 (4)
N3—C14—C15—C16	179.9 (2)	N103—C114—C115—C116	-179.1 (2)
C14—C15—C16—C17	-0.9 (4)	C114—C115—C116—C117	0.5 (4)
C15—C16—C17—C18	1.0 (4)	C115—C116—C117—C118	-0.9 (4)
C16—C17—C18—C19	0.3 (4)	C116—C117—C118—C119	0.0 (4)
C17—C18—C19—O20	178.2 (2)	C117—C118—C119—O120	-178.7 (2)
C17—C18—C19—C14	-1.7 (3)	C117—C118—C119—C114	1.3 (3)
C15—C14—C19—O20	-178.1 (2)	C115—C114—C119—O120	178.2 (2)
N3—C14—C19—O20	1.4 (3)	N103—C114—C119—O120	-1.8 (3)
C15—C14—C19—C18	1.9 (3)	C115—C114—C119—C118	-1.8 (3)
N3—C14—C19—C18	-178.64 (19)	N103—C114—C119—C118	178.25 (18)
C18—C19—O20—C21	3.1 (3)	C118—C119—O120—C121	-2.5 (3)
C14—C19—O20—C21	-176.9 (2)	C114—C119—O120—C121	177.5 (2)
N3—C4—B22—C35	-24.0 (3)	N103—C104—B122—C135	31.0 (3)

Experimenteller Teil

C5—C4—B22—C35	163.6 (2)	C105—C104—B122—C135	-155.2 (2)
N3—C4—B22—C29	97.7 (2)	N103—C104—B122—C123	-93.2 (2)
C5—C4—B22—C29	-74.6 (2)	C105—C104—B122—C123	80.6 (2)
N3—C4—B22—C23	-143.5 (2)	N103—C104—B122—C129	150.63 (18)
C5—C4—B22—C23	44.2 (3)	C105—C104—B122—C129	-35.7 (3)
C35—B22—C23—C24	101.5 (2)	C135—B122—C123—C124	-152.93 (18)
C29—B22—C23—C24	-22.4 (3)	C129—B122—C123—C124	85.1 (2)
C4—B22—C23—C24	-137.72 (18)	C104—B122—C123—C124	-30.8 (2)
C35—B22—C23—C28	-75.6 (2)	C135—B122—C123—C128	36.1 (2)
C29—B22—C23—C28	160.48 (18)	C129—B122—C123—C128	-85.8 (2)
C4—B22—C23—C28	45.2 (2)	C104—B122—C123—C128	158.24 (17)
C28—C23—C24—C25	1.6 (3)	C128—C123—C124—C125	0.0 (3)
B22—C23—C24—C25	-175.68 (18)	B122—C123—C124—C125	-171.46 (19)
C23—C24—C25—C26	-0.6 (3)	C123—C124—C125—C126	-1.3 (3)
C24—C25—C26—C27	-1.3 (3)	C124—C125—C126—C127	0.8 (3)
C25—C26—C27—C28	2.0 (4)	C125—C126—C127—C128	1.0 (3)
C26—C27—C28—C23	-1.0 (3)	C126—C127—C128—C123	-2.4 (3)
C24—C23—C28—C27	-0.8 (3)	C124—C123—C128—C127	1.9 (3)
B22—C23—C28—C27	176.5 (2)	B122—C123—C128—C127	173.47 (19)
C35—B22—C29—C34	132.1 (2)	C135—B122—C129—C130	-101.3 (2)
C23—B22—C29—C34	-104.8 (2)	C123—B122—C129—C130	22.8 (2)
C4—B22—C29—C34	9.8 (3)	C104—B122—C129—C130	139.18 (18)
C35—B22—C29—C30	-48.6 (2)	C135—B122—C129—C134	76.5 (2)
C23—B22—C29—C30	74.6 (2)	C123—B122—C129—C134	-159.47 (19)
C4—B22—C29—C30	-170.87 (18)	C104—B122—C129—C134	-43.1 (2)
C34—C29—C30—C31	1.4 (3)	C134—C129—C130—C131	-0.9 (3)
B22—C29—C30—C31	-178.0 (2)	B122—C129—C130—C131	177.02 (19)
C29—C30—C31—C32	-1.3 (4)	C129—C130—C131—C132	-0.1 (4)
C30—C31—C32—C33	0.3 (4)	C130—C131—C132—C133	0.9 (4)
C31—C32—C33—C34	0.4 (3)	C131—C132—C133—C134	-0.7 (4)
C32—C33—C34—C29	-0.3 (3)	C132—C133—C134—C129	-0.4 (4)
C30—C29—C34—C33	-0.6 (3)	C130—C129—C134—C133	1.1 (3)
B22—C29—C34—C33	178.71 (19)	B122—C129—C134—C133	-176.7 (2)
C29—B22—C35—C36	148.01 (19)	C123—B122—C135—C140	22.5 (3)
C23—B22—C35—C36	23.8 (3)	C129—B122—C135—C140	143.3 (2)
C4—B22—C35—C36	-92.9 (2)	C104—B122—C135—C140	-98.6 (2)
C29—B22—C35—C40	-33.5 (3)	C123—B122—C135—C136	-158.94 (18)
C23—B22—C35—C40	-157.67 (19)	C129—B122—C135—C136	-38.1 (2)
C4—B22—C35—C40	85.6 (2)	C104—B122—C135—C136	79.9 (2)
C40—C35—C36—C37	-0.2 (3)	C140—C135—C136—C137	-0.7 (3)
B22—C35—C36—C37	178.4 (2)	B122—C135—C136—C137	-179.4 (2)
C35—C36—C37—C38	-0.8 (4)	C135—C136—C137—C138	-1.5 (4)
C36—C37—C38—C39	0.6 (4)	C136—C137—C138—C139	2.2 (4)
C37—C38—C39—C40	0.6 (5)	C137—C138—C139—C140	-0.7 (4)
C38—C39—C40—C35	-1.7 (4)	C136—C135—C140—C139	2.2 (3)
C36—C35—C40—C39	1.4 (3)	B122—C135—C140—C139	-179.1 (2)
B22—C35—C40—C39	-177.2 (2)	C138—C139—C140—C135	-1.5 (4)

4.8.14 Ethyl-*N*-(1-morpholinyl-1-thioxo-ethan-2-on)-carbamat (97)

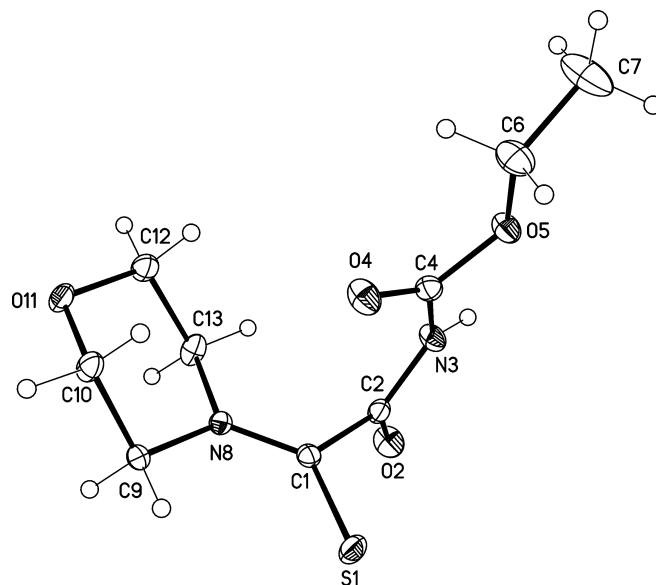


Tabelle 111: Kristalldaten.

$C_9H_{14}N_2O_4S$	$F(000) = 1040$
$M_r = 246.28$	$D_x = 1.426 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $C2/c$ (no.15)	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$a = 23.9648 (12) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9893 reflections
$b = 6.5378 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 3.7\text{--}72.1^\circ$
$c = 14.6598 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 2.56 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 92.902 (1)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 2293.9 (2) \text{ \AA}^3$	Blocks, colourless
$Z = 8$	$0.45 \times 0.35 \times 0.15 \text{ mm}$

Tabelle 112: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	2240 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	2230 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.023$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.7^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -29 \rightarrow 29$
SADABS (Sheldrick, 2014)	$k = -8 \rightarrow 7$
$T_{\text{min}} = 0.487$, $T_{\text{max}} = 0.697$	$l = -18 \rightarrow 15$
14352 measured reflections	

Tabelle 113: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.029$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained

Experimenteller Teil

	refinement
$wR(F^2) = 0.073$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0329P)^2 + 2.6048P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.09$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
2240 reflections	$\Delta_{\max} = 0.36 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
149 parameters	$\Delta_{\min} = -0.27 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1 restraint	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\text{Fc}^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00204 (13)

Berechnungsdetails

Data collection: APEX3; cell refinement: APEX3; data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97; program(s) used to refine structure: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: publCIF^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 14+1 runs, 2190 frames, 12/18/24 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 114: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.08627 (5)	0.42167 (18)	0.49312 (8)	0.0122 (2)
S1	0.11941 (2)	0.64148 (5)	0.51512 (2)	0.01956 (12)
C2	0.07274 (5)	0.29887 (18)	0.57690 (8)	0.0129 (2)
O2	0.02941 (4)	0.32681 (15)	0.61498 (6)	0.0201 (2)
N3	0.11208 (4)	0.16342 (16)	0.61129 (7)	0.0146 (2)
H3	0.1030 (6)	0.097 (2)	0.6579 (10)	0.018*
C4	0.16277 (5)	0.11672 (18)	0.57337 (8)	0.0139 (3)
O4	0.17622 (4)	0.16659 (15)	0.49879 (6)	0.0204 (2)
O5	0.19309 (4)	0.00609 (14)	0.63420 (6)	0.0173 (2)
C6	0.24680 (5)	-0.0642 (2)	0.60360 (10)	0.0228 (3)
H6A	0.2743	0.0491	0.6064	0.027*
H6B	0.2427	-0.1137	0.5398	0.027*
C7	0.26590 (7)	-0.2338 (3)	0.66589 (12)	0.0376 (4)
H7A	0.3020	-0.2852	0.6474	0.056*
H7B	0.2698	-0.1827	0.7287	0.056*
H7C	0.2384	-0.3448	0.6624	0.056*
N8	0.06899 (4)	0.34705 (15)	0.41310 (7)	0.0119 (2)
C9	0.08219 (5)	0.44404 (19)	0.32665 (8)	0.0148 (3)
H9A	0.1060	0.5657	0.3388	0.018*
H9B	0.0473	0.4891	0.2934	0.018*
C10	0.11263 (5)	0.29090 (19)	0.26919 (8)	0.0156 (3)
H10A	0.1211	0.3543	0.2101	0.019*
H10B	0.1485	0.2523	0.3012	0.019*
O11	0.07913 (4)	0.11140 (13)	0.25295 (6)	0.0158 (2)

Experimenteller Teil

C12	0.06849 (5)	0.01314 (19)	0.33752 (8)	0.0169 (3)
H12A	0.1044	-0.0296	0.3682	0.020*
H12B	0.0457	-0.1111	0.3252	0.020*
C13	0.03789 (5)	0.15485 (19)	0.40019 (8)	0.0162 (3)
H13A	0.0000	0.1839	0.3732	0.019*
H13B	0.0339	0.0877	0.4600	0.019*

Tabelle 115: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0132 (5)	0.0124 (6)	0.0110 (5)	0.0031 (4)	0.0015 (4)	0.0002 (4)
S1	0.0333 (2)	0.01299 (18)	0.01233 (18)	-0.00659 (12)	0.00009 (12)	-0.00138 (10)
C2	0.0159 (6)	0.0126 (6)	0.0103 (5)	-0.0009 (4)	0.0008 (4)	-0.0016 (4)
O2	0.0178 (4)	0.0258 (5)	0.0175 (5)	0.0045 (4)	0.0073 (3)	0.0029 (4)
N3	0.0166 (5)	0.0160 (5)	0.0116 (5)	0.0015 (4)	0.0038 (4)	0.0053 (4)
C4	0.0148 (6)	0.0113 (6)	0.0154 (6)	-0.0012 (4)	-0.0004 (4)	0.0002 (4)
O4	0.0185 (4)	0.0260 (5)	0.0171 (5)	0.0040 (4)	0.0051 (3)	0.0057 (4)
O5	0.0157 (4)	0.0199 (5)	0.0163 (4)	0.0041 (3)	0.0003 (3)	0.0029 (3)
C6	0.0151 (6)	0.0265 (7)	0.0268 (7)	0.0055 (5)	0.0030 (5)	0.0038 (6)
C7	0.0271 (8)	0.0413 (10)	0.0450 (10)	0.0164 (7)	0.0084 (7)	0.0189 (8)
N8	0.0144 (5)	0.0113 (5)	0.0100 (5)	0.0008 (4)	0.0016 (4)	0.0000 (4)
C9	0.0233 (6)	0.0118 (6)	0.0094 (5)	0.0012 (5)	0.0010 (4)	0.0018 (4)
C10	0.0209 (6)	0.0147 (6)	0.0115 (5)	-0.0035 (5)	0.0039 (4)	-0.0010 (5)
O11	0.0218 (4)	0.0144 (4)	0.0113 (4)	-0.0025 (3)	0.0023 (3)	-0.0034 (3)
C12	0.0232 (6)	0.0125 (6)	0.0149 (6)	-0.0034 (5)	0.0019 (5)	-0.0002 (5)
C13	0.0163 (6)	0.0192 (7)	0.0134 (6)	-0.0068 (5)	0.0028 (5)	-0.0023 (5)

Tabelle 116: Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$).

C1—N8	1.3177 (16)	C7—H7C	0.9800
C1—C2	1.5161 (16)	N8—C9	1.4659 (15)
C1—S1	1.6656 (12)	N8—C13	1.4683 (15)
C2—O2	1.2174 (15)	C9—C10	1.5187 (17)
C2—N3	1.3707 (16)	C9—H9A	0.9900
N3—C4	1.3951 (16)	C9—H9B	0.9900
N3—H3	0.847 (13)	C10—O11	1.4350 (15)
C4—O4	1.2004 (16)	C10—H10A	0.9900
C4—O5	1.3345 (15)	C10—H10B	0.9900
O5—C6	1.4587 (15)	O11—C12	1.4307 (15)
C6—C7	1.494 (2)	C12—C13	1.5193 (17)
C6—H6A	0.9900	C12—H12A	0.9900
C6—H6B	0.9900	C12—H12B	0.9900
C7—H7A	0.9800	C13—H13A	0.9900
C7—H7B	0.9800	C13—H13B	0.9900
N8—C1—C2	117.05 (10)	C9—N8—C13	112.90 (9)
N8—C1—S1	128.10 (9)	N8—C9—C10	108.97 (10)
C2—C1—S1	114.80 (8)	N8—C9—H9A	109.9
O2—C2—N3	121.00 (11)	C10—C9—H9A	109.9

Experimenteller Teil

O2—C2—C1	120.95 (11)	N8—C9—H9B	109.9
N3—C2—C1	117.96 (10)	C10—C9—H9B	109.9
C2—N3—C4	126.25 (10)	H9A—C9—H9B	108.3
C2—N3—H3	115.3 (11)	O11—C10—C9	110.53 (10)
C4—N3—H3	118.3 (11)	O11—C10—H10A	109.5
O4—C4—O5	126.41 (11)	C9—C10—H10A	109.5
O4—C4—N3	125.65 (11)	O11—C10—H10B	109.5
O5—C4—N3	107.93 (10)	C9—C10—H10B	109.5
C4—O5—C6	115.10 (10)	H10A—C10—H10B	108.1
O5—C6—C7	107.07 (11)	C12—O11—C10	110.25 (9)
O5—C6—H6A	110.3	O11—C12—C13	111.28 (10)
C7—C6—H6A	110.3	O11—C12—H12A	109.4
O5—C6—H6B	110.3	C13—C12—H12A	109.4
C7—C6—H6B	110.3	O11—C12—H12B	109.4
H6A—C6—H6B	108.6	C13—C12—H12B	109.4
C6—C7—H7A	109.5	H12A—C12—H12B	108.0
C6—C7—H7B	109.5	N8—C13—C12	110.03 (10)
H7A—C7—H7B	109.5	N8—C13—H13A	109.7
C6—C7—H7C	109.5	C12—C13—H13A	109.7
H7A—C7—H7C	109.5	N8—C13—H13B	109.7
H7B—C7—H7C	109.5	C12—C13—H13B	109.7
C1—N8—C9	122.53 (10)	H13A—C13—H13B	108.2
C1—N8—C13	124.48 (10)		
N8—C1—C2—O2	-89.47 (14)	S1—C1—N8—C9	6.45 (17)
S1—C1—C2—O2	88.20 (13)	C2—C1—N8—C13	-0.03 (16)
N8—C1—C2—N3	93.96 (13)	S1—C1—N8—C13	-177.35 (9)
S1—C1—C2—N3	-88.37 (12)	C1—N8—C9—C10	122.21 (12)
O2—C2—N3—C4	179.16 (12)	C13—N8—C9—C10	-54.39 (13)
C1—C2—N3—C4	-4.28 (18)	N8—C9—C10—O11	58.12 (13)
C2—N3—C4—O4	-10.8 (2)	C9—C10—O11—C12	-61.61 (12)
C2—N3—C4—O5	169.71 (11)	C10—O11—C12—C13	59.66 (13)
O4—C4—O5—C6	-2.15 (18)	C1—N8—C13—C12	-123.79 (12)
N3—C4—O5—C6	177.32 (10)	C9—N8—C13—C12	52.73 (13)
C4—O5—C6—C7	-162.61 (12)	O11—C12—C13—N8	-54.50 (13)
C2—C1—N8—C9	-176.23 (10)		

Tabelle 117: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N3—H3 \cdots O11 ⁱ	0.85 (1)	2.05 (1)	2.8862 (13)	169 (2)
C9—H9A \cdots S1	0.99	2.64	3.1379 (12)	112
C9—H9B \cdots O2 ⁱⁱ	0.99	2.62	3.2189 (15)	119
C10—H10A \cdots S1 ⁱⁱⁱ	0.99	2.86	3.7624 (12)	152
C12—H12B \cdots O2 ^{iv}	0.99	2.48	3.3307 (15)	144
C13—H13A \cdots O11 ^v	0.99	2.62	3.5139 (15)	150

Symmetry codes: (i) $x, -y, z+1/2$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y+1, z-1/2$; (iv) $-x, -y, -z+1$; (v) $-x, y, -z+1/2$.

4.8.15 (N6-(Benzoyl)-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)thio)-(triphenylphosphin)-gold(I) (**98**)

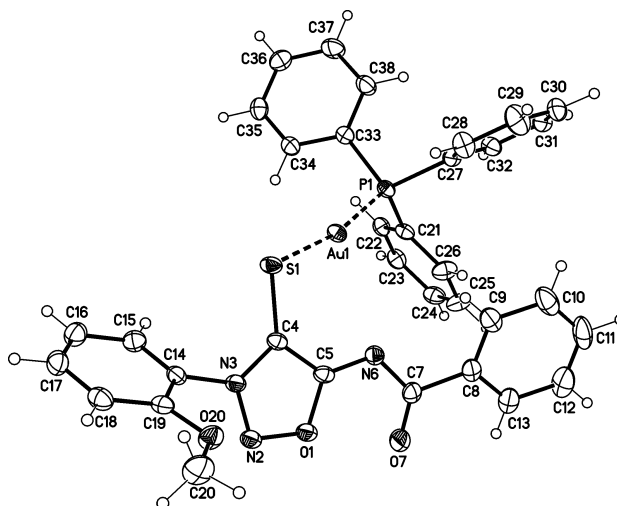


Tabelle 118: Kristalldaten.

$C_{34}H_{27}AuN_5O_3PS$	$Z = 2$
$M_r = 785.58$	$F(000) = 772$
Triclinic, $P-1$ (no.2)	$D_x = 1.742 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 11.3805 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 11.7754 (5) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9992 reflections
$c = 13.5775 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 2.2\text{--}27.5^\circ$
$\alpha = 90.886 (1)^\circ$	$\mu = 5.07 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 114.586 (1)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 112.289 (1)^\circ$	Plates, yellow
$V = 1498.12 (11) \text{ \AA}^3$	$0.10 \times 0.05 \times 0.02 \text{ mm}$

Tabelle 119: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with PhotonII CPAD detector	6512 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.034$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.3^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -14 \rightarrow 14$
$T_{\text{min}} = 0.711$, $T_{\text{max}} = 0.862$	$k = -15 \rightarrow 15$
43043 measured reflections	$l = -17 \rightarrow 17$
6890 independent reflections	

Tabelle 120: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Primary atom site location: dual
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.016$	Hydrogen site location: difference Fourier map
$wR(F^2) = 0.036$	H-atom parameters constrained

Experimenteller Teil

$S = 1.07$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0132P)^2 + 0.9221P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
6890 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$
389 parameters	$\Delta_{\max} = 0.75 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\min} = -0.47 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: *publCIF*.

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 6+1 runs, 886 frames, 20 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 121: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Au1	0.59229 (2)	0.50837 (2)	0.81216 (2)	0.01817 (3)
S1	0.75889 (5)	0.42619 (5)	0.84664 (4)	0.02033 (10)
O1	0.47116 (16)	0.08137 (14)	0.70498 (13)	0.0247 (3)
N2	0.5870 (2)	0.05924 (17)	0.77225 (16)	0.0260 (4)
N3	0.68945 (19)	0.17328 (16)	0.82328 (14)	0.0195 (3)
C4	0.6505 (2)	0.26824 (18)	0.79574 (16)	0.0178 (4)
C5	0.5063 (2)	0.20727 (19)	0.71596 (16)	0.0192 (4)
N6	0.42260 (19)	0.25811 (16)	0.65756 (14)	0.0201 (4)
C7	0.2825 (2)	0.1839 (2)	0.58678 (17)	0.0225 (4)
O7	0.21554 (17)	0.07334 (15)	0.58645 (14)	0.0327 (4)
C8	0.2104 (3)	0.2481 (2)	0.50410 (17)	0.0243 (5)
C9	0.2865 (3)	0.3655 (2)	0.48922 (19)	0.0297 (5)
H9	0.3870	0.4074	0.5328	0.036*
C10	0.2150 (4)	0.4207 (3)	0.4107 (2)	0.0421 (7)
H10	0.2666	0.5008	0.4007	0.051*
C11	0.0686 (4)	0.3592 (3)	0.3470 (2)	0.0470 (8)
H11	0.0196	0.3978	0.2940	0.056*
C12	-0.0069 (3)	0.2418 (3)	0.3601 (2)	0.0420 (7)
H12	-0.1071	0.1992	0.3149	0.050*
C13	0.0631 (3)	0.1863 (2)	0.43854 (18)	0.0298 (5)
H13	0.0109	0.1061	0.4479	0.036*
C14	0.8275 (2)	0.18064 (19)	0.89872 (17)	0.0198 (4)
C15	0.8871 (2)	0.2341 (2)	1.00910 (18)	0.0250 (4)
H15	0.8391	0.2681	1.0349	0.030*
C16	1.0179 (3)	0.2375 (2)	1.08189 (19)	0.0289 (5)
H16	1.0607	0.2745	1.1581	0.035*
C17	1.0853 (2)	0.1869 (2)	1.04280 (19)	0.0280 (5)
H17	1.1740	0.1881	1.0931	0.034*

Experimenteller Teil

C18	1.0265 (2)	0.1344 (2)	0.93173 (19)	0.0264 (5)
H18	1.0751	0.1006	0.9065	0.032*
C19	0.8960 (2)	0.13147 (19)	0.85740 (18)	0.0215 (4)
O20	0.83042 (17)	0.08623 (15)	0.74676 (12)	0.0273 (3)
C20	0.9018 (3)	0.0389 (3)	0.7031 (2)	0.0371 (6)
H20A	0.9958	0.1053	0.7206	0.056*
H20B	0.8449	0.0108	0.6226	0.056*
H20C	0.9134	-0.0320	0.7361	0.056*
P1	0.46619 (6)	0.61953 (5)	0.80565 (4)	0.01714 (10)
C21	0.2855 (2)	0.52799 (18)	0.78623 (17)	0.0188 (4)
C22	0.2444 (2)	0.5315 (2)	0.86932 (17)	0.0204 (4)
H22	0.3117	0.5845	0.9399	0.024*
C23	0.1049 (2)	0.4572 (2)	0.84897 (18)	0.0241 (4)
H23	0.0775	0.4589	0.9060	0.029*
C24	0.0061 (2)	0.3812 (2)	0.74608 (19)	0.0268 (5)
H24	-0.0894	0.3313	0.7322	0.032*
C25	0.0462 (3)	0.3776 (2)	0.6631 (2)	0.0309 (5)
H25	-0.0218	0.3254	0.5923	0.037*
C26	0.1855 (3)	0.4502 (2)	0.68330 (19)	0.0277 (5)
H26	0.2129	0.4468	0.6265	0.033*
C27	0.4418 (2)	0.70648 (19)	0.69561 (16)	0.0184 (4)
C28	0.5315 (3)	0.7331 (2)	0.64597 (19)	0.0279 (5)
H28	0.6060	0.7061	0.6700	0.033*
C29	0.5117 (3)	0.7993 (3)	0.5609 (2)	0.0379 (6)
H29	0.5738	0.8184	0.5276	0.045*
C30	0.4025 (3)	0.8375 (2)	0.52449 (19)	0.0310 (5)
H30	0.3882	0.8807	0.4650	0.037*
C31	0.3144 (2)	0.8129 (2)	0.57454 (18)	0.0259 (5)
H31	0.2411	0.8413	0.5512	0.031*
C32	0.3335 (2)	0.7467 (2)	0.65905 (18)	0.0231 (4)
H32	0.2716	0.7286	0.6925	0.028*
C33	0.5541 (2)	0.73126 (19)	0.93548 (17)	0.0187 (4)
C34	0.6103 (2)	0.6912 (2)	1.03326 (17)	0.0219 (4)
H34	0.6050	0.6087	1.0300	0.026*
C35	0.6738 (2)	0.7699 (2)	1.13519 (18)	0.0251 (5)
H35	0.7098	0.7407	1.2013	0.030*
C36	0.6848 (3)	0.8911 (2)	1.14053 (19)	0.0283 (5)
H36	0.7284	0.9456	1.2102	0.034*
C37	0.6318 (3)	0.9325 (2)	1.0437 (2)	0.0340 (6)
H37	0.6407	1.0162	1.0473	0.041*
C38	0.5656 (3)	0.8532 (2)	0.94101 (19)	0.0282 (5)
H38	0.5285	0.8822	0.8750	0.034*

Tabelle 122: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Au1	0.02044 (4)	0.01726 (4)	0.02239 (4)	0.01109 (3)	0.01188 (3)	0.00504 (3)
S1	0.0179 (2)	0.0147 (2)	0.0286 (3)	0.0078 (2)	0.0102 (2)	0.00194 (19)

Experimenteller Teil

O1	0.0223 (8)	0.0169 (7)	0.0293 (8)	0.0092 (6)	0.0061 (7)	0.0015 (6)
N2	0.0207 (9)	0.0167 (9)	0.0328 (10)	0.0087 (8)	0.0047 (8)	0.0023 (8)
N3	0.0207 (9)	0.0152 (8)	0.0220 (8)	0.0075 (7)	0.0094 (7)	0.0028 (7)
C4	0.0219 (10)	0.0156 (9)	0.0199 (9)	0.0088 (8)	0.0122 (8)	0.0035 (8)
C5	0.0251 (11)	0.0157 (10)	0.0200 (10)	0.0088 (8)	0.0131 (9)	0.0028 (8)
N6	0.0232 (9)	0.0205 (9)	0.0191 (8)	0.0118 (8)	0.0097 (7)	0.0036 (7)
C7	0.0270 (11)	0.0257 (11)	0.0175 (10)	0.0138 (10)	0.0102 (9)	0.0032 (8)
O7	0.0242 (8)	0.0272 (9)	0.0324 (9)	0.0072 (7)	0.0036 (7)	0.0078 (7)
C8	0.0340 (12)	0.0301 (12)	0.0179 (10)	0.0215 (10)	0.0128 (9)	0.0041 (9)
C9	0.0456 (15)	0.0317 (13)	0.0248 (11)	0.0239 (12)	0.0205 (11)	0.0094 (10)
C10	0.076 (2)	0.0427 (16)	0.0315 (13)	0.0408 (16)	0.0317 (15)	0.0178 (12)
C11	0.075 (2)	0.064 (2)	0.0278 (13)	0.0590 (19)	0.0188 (14)	0.0158 (13)
C12	0.0445 (16)	0.0608 (19)	0.0323 (13)	0.0421 (15)	0.0102 (12)	0.0034 (12)
C13	0.0337 (13)	0.0404 (14)	0.0237 (11)	0.0253 (11)	0.0118 (10)	0.0035 (10)
C14	0.0205 (10)	0.0162 (10)	0.0233 (10)	0.0093 (8)	0.0093 (8)	0.0062 (8)
C15	0.0268 (11)	0.0240 (11)	0.0255 (11)	0.0112 (9)	0.0127 (9)	0.0029 (9)
C16	0.0287 (12)	0.0293 (12)	0.0231 (11)	0.0099 (10)	0.0089 (10)	0.0042 (9)
C17	0.0214 (11)	0.0284 (12)	0.0291 (11)	0.0093 (10)	0.0079 (9)	0.0085 (9)
C18	0.0250 (11)	0.0232 (11)	0.0358 (12)	0.0125 (9)	0.0161 (10)	0.0077 (9)
C19	0.0226 (11)	0.0149 (10)	0.0260 (11)	0.0064 (8)	0.0116 (9)	0.0040 (8)
O20	0.0295 (9)	0.0294 (9)	0.0235 (8)	0.0141 (7)	0.0113 (7)	-0.0009 (6)
C20	0.0414 (15)	0.0421 (15)	0.0338 (13)	0.0217 (13)	0.0192 (12)	-0.0019 (11)
P1	0.0194 (3)	0.0168 (2)	0.0202 (2)	0.0100 (2)	0.0113 (2)	0.0057 (2)
C21	0.0199 (10)	0.0153 (9)	0.0259 (10)	0.0093 (8)	0.0129 (9)	0.0064 (8)
C22	0.0213 (10)	0.0224 (11)	0.0224 (10)	0.0122 (9)	0.0117 (9)	0.0077 (8)
C23	0.0258 (11)	0.0268 (11)	0.0272 (11)	0.0131 (10)	0.0167 (9)	0.0113 (9)
C24	0.0241 (11)	0.0205 (11)	0.0366 (12)	0.0069 (9)	0.0169 (10)	0.0076 (9)
C25	0.0274 (12)	0.0239 (12)	0.0323 (12)	0.0022 (10)	0.0138 (10)	-0.0060 (9)
C26	0.0310 (12)	0.0244 (11)	0.0291 (11)	0.0066 (10)	0.0195 (10)	-0.0015 (9)
C27	0.0209 (10)	0.0169 (10)	0.0180 (9)	0.0071 (8)	0.0101 (8)	0.0034 (8)
C28	0.0317 (12)	0.0358 (13)	0.0286 (11)	0.0203 (11)	0.0192 (10)	0.0116 (10)
C29	0.0511 (16)	0.0484 (16)	0.0352 (13)	0.0271 (14)	0.0324 (13)	0.0205 (12)
C30	0.0422 (14)	0.0279 (12)	0.0211 (11)	0.0146 (11)	0.0129 (10)	0.0090 (9)
C31	0.0230 (11)	0.0203 (11)	0.0270 (11)	0.0084 (9)	0.0055 (9)	0.0045 (9)
C32	0.0219 (11)	0.0205 (11)	0.0282 (11)	0.0093 (9)	0.0124 (9)	0.0074 (9)
C33	0.0189 (10)	0.0191 (10)	0.0217 (10)	0.0096 (8)	0.0112 (8)	0.0051 (8)
C34	0.0225 (11)	0.0211 (10)	0.0247 (10)	0.0109 (9)	0.0115 (9)	0.0070 (8)
C35	0.0252 (11)	0.0318 (12)	0.0212 (10)	0.0137 (10)	0.0115 (9)	0.0090 (9)
C36	0.0283 (12)	0.0294 (12)	0.0255 (11)	0.0097 (10)	0.0134 (10)	0.0003 (9)
C37	0.0476 (15)	0.0229 (12)	0.0339 (13)	0.0187 (11)	0.0174 (12)	0.0028 (10)
C38	0.0399 (14)	0.0224 (11)	0.0256 (11)	0.0173 (10)	0.0141 (10)	0.0073 (9)

Tabelle 123: Geometrische Parameter (Å, °).

Au1—P1	2.2591 (5)	C20—H20B	0.9800
Au1—S1	2.3276 (5)	C20—H20C	0.9800
Au1—N6	2.9897 (17)	P1—C27	1.810 (2)
S1—C4	1.723 (2)	P1—C33	1.817 (2)

Experimenteller Teil

O1—C5	1.369 (2)	P1—C21	1.821 (2)
O1—N2	1.381 (2)	C21—C26	1.390 (3)
N2—N3	1.324 (2)	C21—C22	1.395 (3)
N3—C4	1.356 (3)	C22—C23	1.391 (3)
N3—C14	1.442 (3)	C22—H22	0.9500
C4—C5	1.409 (3)	C23—C24	1.381 (3)
C5—N6	1.309 (3)	C23—H23	0.9500
N6—C7	1.368 (3)	C24—C25	1.387 (3)
C7—O7	1.233 (3)	C24—H24	0.9500
C7—C8	1.495 (3)	C25—C26	1.386 (3)
C8—C13	1.394 (3)	C25—H25	0.9500
C8—C9	1.396 (3)	C26—H26	0.9500
C9—C10	1.386 (3)	C27—C28	1.390 (3)
C9—H9	0.9500	C27—C32	1.390 (3)
C10—C11	1.384 (4)	C28—C29	1.392 (3)
C10—H10	0.9500	C28—H28	0.9500
C11—C12	1.384 (4)	C29—C30	1.382 (4)
C11—H11	0.9500	C29—H29	0.9500
C12—C13	1.380 (3)	C30—C31	1.380 (3)
C12—H12	0.9500	C30—H30	0.9500
C13—H13	0.9500	C31—C32	1.386 (3)
C14—C15	1.380 (3)	C31—H31	0.9500
C14—C19	1.398 (3)	C32—H32	0.9500
C15—C16	1.387 (3)	C33—C38	1.389 (3)
C15—H15	0.9500	C33—C34	1.391 (3)
C16—C17	1.378 (3)	C34—C35	1.384 (3)
C16—H16	0.9500	C34—H34	0.9500
C17—C18	1.386 (3)	C35—C36	1.383 (3)
C17—H17	0.9500	C35—H35	0.9500
C18—C19	1.392 (3)	C36—C37	1.383 (3)
C18—H18	0.9500	C36—H36	0.9500
C19—O20	1.356 (3)	C37—C38	1.391 (3)
O20—C20	1.434 (3)	C37—H37	0.9500
C20—H20A	0.9800	C38—H38	0.9500
P1—Au1—S1	168.824 (19)	H20A—C20—H20C	109.5
P1—Au1—N6	114.79 (4)	H20B—C20—H20C	109.5
S1—Au1—N6	76.37 (4)	C27—P1—C33	107.45 (9)
C4—S1—Au1	101.65 (7)	C27—P1—C21	103.74 (10)
C5—O1—N2	111.04 (16)	C33—P1—C21	104.93 (9)
N3—N2—O1	103.41 (15)	C27—P1—Au1	114.50 (7)
N2—N3—C4	115.11 (17)	C33—P1—Au1	110.02 (7)
N2—N3—C14	116.32 (16)	C21—P1—Au1	115.44 (7)
C4—N3—C14	128.55 (17)	C26—C21—C22	119.2 (2)
N3—C4—C5	104.07 (17)	C26—C21—P1	117.48 (16)
N3—C4—S1	126.27 (16)	C22—C21—P1	123.27 (16)
C5—C4—S1	129.64 (16)	C23—C22—C21	120.1 (2)

Experimenteller Teil

N6—C5—O1	125.52 (19)	C23—C22—H22	120.0
N6—C5—C4	128.02 (19)	C21—C22—H22	120.0
O1—C5—C4	106.33 (17)	C24—C23—C22	120.2 (2)
C5—N6—C7	120.01 (18)	C24—C23—H23	119.9
C5—N6—Au1	95.46 (13)	C22—C23—H23	119.9
C7—N6—Au1	137.43 (13)	C23—C24—C25	120.0 (2)
O7—C7—N6	125.9 (2)	C23—C24—H24	120.0
O7—C7—C8	120.0 (2)	C25—C24—H24	120.0
N6—C7—C8	114.11 (19)	C26—C25—C24	120.0 (2)
C13—C8—C9	119.6 (2)	C26—C25—H25	120.0
C13—C8—C7	118.4 (2)	C24—C25—H25	120.0
C9—C8—C7	122.0 (2)	C25—C26—C21	120.5 (2)
C10—C9—C8	119.9 (3)	C25—C26—H26	119.8
C10—C9—H9	120.1	C21—C26—H26	119.8
C8—C9—H9	120.1	C28—C27—C32	119.14 (19)
C11—C10—C9	120.0 (3)	C28—C27—P1	119.93 (16)
C11—C10—H10	120.0	C32—C27—P1	120.93 (15)
C9—C10—H10	120.0	C27—C28—C29	119.7 (2)
C12—C11—C10	120.3 (2)	C27—C28—H28	120.1
C12—C11—H11	119.9	C29—C28—H28	120.1
C10—C11—H11	119.9	C30—C29—C28	120.6 (2)
C13—C12—C11	120.2 (3)	C30—C29—H29	119.7
C13—C12—H12	119.9	C28—C29—H29	119.7
C11—C12—H12	119.9	C31—C30—C29	120.0 (2)
C12—C13—C8	120.0 (3)	C31—C30—H30	120.0
C12—C13—H13	120.0	C29—C30—H30	120.0
C8—C13—H13	120.0	C30—C31—C32	119.7 (2)
C15—C14—C19	122.0 (2)	C30—C31—H31	120.2
C15—C14—N3	119.46 (18)	C32—C31—H31	120.2
C19—C14—N3	118.56 (18)	C31—C32—C27	120.9 (2)
C14—C15—C16	119.2 (2)	C31—C32—H32	119.5
C14—C15—H15	120.4	C27—C32—H32	119.5
C16—C15—H15	120.4	C38—C33—C34	119.1 (2)
C17—C16—C15	119.5 (2)	C38—C33—P1	122.99 (16)
C17—C16—H16	120.3	C34—C33—P1	117.92 (16)
C15—C16—H16	120.3	C35—C34—C33	121.0 (2)
C16—C17—C18	121.5 (2)	C35—C34—H34	119.5
C16—C17—H17	119.2	C33—C34—H34	119.5
C18—C17—H17	119.2	C36—C35—C34	119.8 (2)
C17—C18—C19	119.7 (2)	C36—C35—H35	120.1
C17—C18—H18	120.2	C34—C35—H35	120.1
C19—C18—H18	120.2	C35—C36—C37	119.6 (2)
O20—C19—C18	124.97 (19)	C35—C36—H36	120.2
O20—C19—C14	116.92 (19)	C37—C36—H36	120.2
C18—C19—C14	118.1 (2)	C36—C37—C38	120.9 (2)
C19—O20—C20	117.38 (18)	C36—C37—H37	119.6
O20—C20—H20A	109.5	C38—C37—H37	119.6

Experimenteller Teil

O20—C20—H20B	109.5	C33—C38—C37	119.7 (2)
H20A—C20—H20B	109.5	C33—C38—H38	120.2
O20—C20—H20C	109.5	C37—C38—H38	120.2
P1—Au1—S1—C4	156.51 (11)	N3—C14—C19—O20	3.7 (3)
N6—Au1—S1—C4	-20.16 (8)	C15—C14—C19—C18	1.7 (3)
C5—O1—N2—N3	0.6 (2)	N3—C14—C19—C18	-177.43 (18)
O1—N2—N3—C4	0.4 (2)	C18—C19—O20—C20	-0.6 (3)
O1—N2—N3—C14	-178.52 (16)	C14—C19—O20—C20	178.3 (2)
N2—N3—C4—C5	-1.2 (2)	S1—Au1—P1—C27	100.74 (12)
C14—N3—C4—C5	177.58 (18)	N6—Au1—P1—C27	-82.83 (8)
N2—N3—C4—S1	-179.50 (15)	S1—Au1—P1—C33	-20.38 (13)
C14—N3—C4—S1	-0.8 (3)	N6—Au1—P1—C33	156.04 (8)
Au1—S1—C4—N3	-158.61 (16)	S1—Au1—P1—C21	-138.87 (11)
Au1—S1—C4—C5	23.47 (19)	N6—Au1—P1—C21	37.55 (8)
N2—O1—C5—N6	174.85 (19)	C27—P1—C21—C26	55.78 (18)
N2—O1—C5—C4	-1.3 (2)	C33—P1—C21—C26	168.40 (17)
N3—C4—C5—N6	-174.61 (19)	Au1—P1—C21—C26	-70.32 (18)
S1—C4—C5—N6	3.7 (3)	C27—P1—C21—C22	-125.00 (17)
N3—C4—C5—O1	1.4 (2)	C33—P1—C21—C22	-12.4 (2)
S1—C4—C5—O1	179.69 (15)	Au1—P1—C21—C22	108.90 (16)
O1—C5—N6—C7	7.6 (3)	C26—C21—C22—C23	0.3 (3)
C4—C5—N6—C7	-177.10 (19)	P1—C21—C22—C23	-178.92 (16)
O1—C5—N6—Au1	163.01 (17)	C21—C22—C23—C24	-0.9 (3)
C4—C5—N6—Au1	-21.7 (2)	C22—C23—C24—C25	0.7 (3)
P1—Au1—N6—C5	-154.40 (11)	C23—C24—C25—C26	0.1 (4)
S1—Au1—N6—C5	24.89 (11)	C24—C25—C26—C21	-0.7 (4)
P1—Au1—N6—C7	-6.6 (2)	C22—C21—C26—C25	0.5 (3)
S1—Au1—N6—C7	172.7 (2)	P1—C21—C26—C25	179.76 (19)
C5—N6—C7—O7	15.5 (3)	C33—P1—C27—C28	102.97 (19)
Au1—N6—C7—O7	-126.7 (2)	C21—P1—C27—C28	-146.25 (18)
C5—N6—C7—C8	-164.16 (18)	Au1—P1—C27—C28	-19.6 (2)
Au1—N6—C7—C8	53.6 (3)	C33—P1—C27—C32	-77.49 (19)
O7—C7—C8—C13	9.0 (3)	C21—P1—C27—C32	33.3 (2)
N6—C7—C8—C13	-171.27 (18)	Au1—P1—C27—C32	159.98 (15)
O7—C7—C8—C9	-169.4 (2)	C32—C27—C28—C29	0.0 (3)
N6—C7—C8—C9	10.4 (3)	P1—C27—C28—C29	179.60 (19)
C13—C8—C9—C10	1.0 (3)	C27—C28—C29—C30	-0.8 (4)
C7—C8—C9—C10	179.4 (2)	C28—C29—C30—C31	1.7 (4)
C8—C9—C10—C11	-0.3 (4)	C29—C30—C31—C32	-1.9 (4)
C9—C10—C11—C12	-1.0 (4)	C30—C31—C32—C27	1.1 (3)
C10—C11—C12—C13	1.4 (4)	C28—C27—C32—C31	-0.2 (3)
C11—C12—C13—C8	-0.7 (4)	P1—C27—C32—C31	-179.78 (17)
C9—C8—C13—C12	-0.5 (3)	C27—P1—C33—C38	13.7 (2)
C7—C8—C13—C12	-179.0 (2)	C21—P1—C33—C38	-96.3 (2)
N2—N3—C14—C15	-119.0 (2)	Au1—P1—C33—C38	138.97 (18)
C4—N3—C14—C15	62.3 (3)	C27—P1—C33—C34	-167.17 (16)

Experimenteller Teil

N2—N3—C14—C19	60.1 (3)	C21—P1—C33—C34	82.87 (18)
C4—N3—C14—C19	-118.6 (2)	Au1—P1—C33—C34	-41.91 (18)
C19—C14—C15—C16	-1.0 (3)	C38—C33—C34—C35	1.6 (3)
N3—C14—C15—C16	178.1 (2)	P1—C33—C34—C35	-177.52 (16)
C14—C15—C16—C17	-0.4 (3)	C33—C34—C35—C36	-1.4 (3)
C15—C16—C17—C18	1.2 (4)	C34—C35—C36—C37	0.1 (3)
C16—C17—C18—C19	-0.5 (3)	C35—C36—C37—C38	1.0 (4)
C17—C18—C19—O20	177.9 (2)	C34—C33—C38—C37	-0.5 (3)
C17—C18—C19—C14	-1.0 (3)	P1—C33—C38—C37	178.60 (19)
C15—C14—C19—O20	-177.20 (19)	C36—C37—C38—C33	-0.8 (4)

Tabelle 124: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C38—H38 \cdots N2 ⁱ	0.95	2.56	3.374 (3)	144

Symmetry code: (i) $x, y+1, z$.

4.8.16 *Bis*((N6-(Benzoyl)-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-4-yl)thio)quecksilber(II) (**100**)

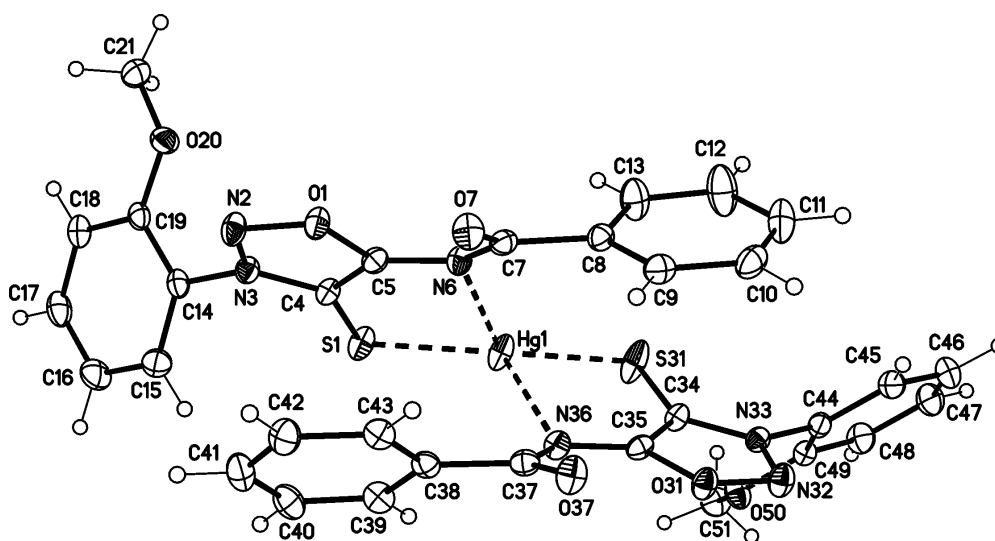


Tabelle 125: Kristalldaten.

$C_{32}H_{24}HgN_6O_6S_2$	$Z = 2$
$M_r = 853.28$	$F(000) = 836$
Triclinic, $P-1$ (no.2)	$D_x = 1.819 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 8.5954$ (11) Å	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
$b = 11.3147$ (14) Å	Cell parameters from 9918 reflections
$c = 17.4308$ (19) Å	$\theta = 2.3\text{--}27.5^\circ$
$\alpha = 77.613$ (4) $^\circ$	$\mu = 5.13 \text{ mm}^{-1}$

Experimenteller Teil

$\beta = 86.366 (4)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 70.249 (4)^\circ$	Blocks, yellow
$V = 1558.3 (3) \text{ \AA}^3$	$0.16 \times 0.10 \times 0.04 \text{ mm}$

Tabelle 126: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with PhotonII CPAD detector	6733 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.031$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -11 \rightarrow 11$
$T_{\text{min}} = 0.607$, $T_{\text{max}} = 0.746$	$k = -14 \rightarrow 14$
38298 measured reflections	$l = -22 \rightarrow 22$
7157 independent reflections	

Tabelle 127: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.018$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.037$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0094P)^2 + 1.3275P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.005$
7157 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.71 \text{ e \AA}^{-3}$
427 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.67 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014), $F_c^* = kFc[1 + 0.001 \times Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: dual	Extinction coefficient: 0.00111 (14)

Berechnungsdetails

Data collection: APEX3; cell refinement: APEX3; data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXT; program(s) used to refine structure: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: publCIF^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 5+1 runs, 690 frames, 5 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 128: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hg1	0.67183 (2)	0.54114 (2)	0.64410 (2)	0.02331 (4)
S1	0.91000 (6)	0.39202 (5)	0.71842 (3)	0.02259 (11)
O1	0.59612 (17)	0.33488 (14)	0.88166 (8)	0.0200 (3)
N2	0.7436 (2)	0.25937 (17)	0.92062 (10)	0.0212 (4)
N3	0.8571 (2)	0.27247 (16)	0.86749 (10)	0.0172 (3)
C4	0.7967 (2)	0.35090 (19)	0.79793 (11)	0.0169 (4)
C5	0.6245 (2)	0.38943 (19)	0.80713 (11)	0.0164 (4)

Experimenteller Teil

N6	0.5116 (2)	0.45893 (16)	0.75243 (10)	0.0180 (3)
C7	0.3472 (2)	0.51305 (18)	0.77106 (12)	0.0172 (4)
O7	0.29345 (18)	0.51209 (15)	0.83783 (8)	0.0232 (3)
C8	0.2355 (2)	0.57735 (19)	0.70096 (12)	0.0175 (4)
C9	0.1032 (2)	0.6892 (2)	0.70385 (13)	0.0207 (4)
H9	0.0879	0.7253	0.7494	0.025*
C10	-0.0058 (3)	0.7482 (2)	0.64115 (14)	0.0256 (5)
H10	-0.0930	0.8260	0.6431	0.031*
C11	0.0117 (3)	0.6944 (2)	0.57570 (14)	0.0311 (5)
H11	-0.0644	0.7340	0.5330	0.037*
C12	0.1414 (3)	0.5821 (3)	0.57292 (15)	0.0389 (6)
H12	0.1531	0.5439	0.5284	0.047*
C13	0.2542 (3)	0.5249 (2)	0.63463 (13)	0.0289 (5)
H13	0.3446	0.4494	0.6314	0.035*
C14	1.0288 (2)	0.2017 (2)	0.88696 (11)	0.0177 (4)
C15	1.1358 (3)	0.2692 (2)	0.88735 (13)	0.0243 (4)
H15	1.0960	0.3604	0.8771	0.029*
C16	1.3023 (3)	0.2020 (2)	0.90297 (14)	0.0289 (5)
H16	1.3777	0.2466	0.9044	0.035*
C17	1.3573 (3)	0.0695 (2)	0.91643 (13)	0.0261 (5)
H17	1.4716	0.0237	0.9261	0.031*
C18	1.2499 (3)	0.0019 (2)	0.91616 (12)	0.0224 (4)
H18	1.2905	-0.0892	0.9258	0.027*
C19	1.0821 (2)	0.0680 (2)	0.90167 (11)	0.0175 (4)
O20	0.96520 (18)	0.01249 (14)	0.90073 (9)	0.0224 (3)
C21	1.0203 (3)	-0.1232 (2)	0.90237 (13)	0.0243 (4)
H21A	1.0933	-0.1418	0.8578	0.036*
H21B	0.9245	-0.1503	0.8989	0.036*
H21C	1.0807	-0.1700	0.9515	0.036*
S31	0.56410 (8)	0.64108 (5)	0.51422 (3)	0.03154 (14)
O31	0.28538 (17)	0.92852 (13)	0.60275 (8)	0.0198 (3)
N32	0.2328 (2)	0.97167 (17)	0.52487 (10)	0.0217 (4)
N33	0.3280 (2)	0.87866 (15)	0.49031 (10)	0.0158 (3)
C34	0.4365 (2)	0.78049 (19)	0.53884 (11)	0.0171 (4)
C35	0.4121 (2)	0.81524 (18)	0.61211 (12)	0.0158 (4)
N36	0.4999 (2)	0.75212 (16)	0.67691 (10)	0.0178 (3)
C37	0.4453 (2)	0.78093 (19)	0.74910 (12)	0.0180 (4)
O37	0.30956 (18)	0.85713 (14)	0.76061 (8)	0.0236 (3)
C38	0.5648 (2)	0.70838 (19)	0.81545 (12)	0.0176 (4)
C39	0.7347 (3)	0.6793 (2)	0.80512 (13)	0.0219 (4)
H39	0.7765	0.7030	0.7545	0.026*
C40	0.8437 (3)	0.6158 (2)	0.86798 (13)	0.0262 (5)
H40	0.9593	0.5974	0.8606	0.031*
C41	0.7827 (3)	0.5795 (2)	0.94152 (13)	0.0269 (5)
H41	0.8567	0.5357	0.9846	0.032*
C42	0.6138 (3)	0.6070 (2)	0.95244 (13)	0.0243 (5)
H42	0.5725	0.5810	1.0028	0.029*

Experimenteller Teil

C43	0.5055 (3)	0.6724 (2)	0.88995 (12)	0.0198 (4)
H43	0.3898	0.6929	0.8979	0.024*
C44	0.3037 (2)	0.89203 (18)	0.40763 (11)	0.0168 (4)
C45	0.1479 (3)	0.9129 (2)	0.37956 (13)	0.0223 (4)
H45	0.0576	0.9175	0.4145	0.027*
C46	0.1251 (3)	0.9269 (2)	0.29962 (14)	0.0280 (5)
H46	0.0184	0.9425	0.2792	0.034*
C47	0.2582 (3)	0.9180 (2)	0.24977 (13)	0.0291 (5)
H47	0.2424	0.9263	0.1952	0.035*
C48	0.4147 (3)	0.8973 (2)	0.27797 (12)	0.0246 (5)
H48	0.5049	0.8910	0.2428	0.029*
C49	0.4393 (2)	0.88584 (19)	0.35772 (12)	0.0179 (4)
O50	0.58381 (17)	0.87183 (15)	0.39094 (8)	0.0225 (3)
C51	0.7302 (3)	0.8324 (2)	0.34526 (14)	0.0252 (5)
H51A	0.7331	0.7569	0.3255	0.038*
H51B	0.8281	0.8110	0.3782	0.038*
H51C	0.7294	0.9024	0.3009	0.038*

Tabelle 129: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Hg1	0.02347 (5)	0.02021 (5)	0.01601 (5)	0.00244 (3)	0.00284 (3)	0.00108 (3)
S1	0.0161 (2)	0.0235 (3)	0.0201 (2)	-0.0012 (2)	0.00492 (19)	0.0024 (2)
O1	0.0146 (7)	0.0230 (7)	0.0176 (7)	-0.0044 (6)	0.0001 (5)	0.0024 (6)
N2	0.0140 (8)	0.0252 (9)	0.0188 (8)	-0.0039 (7)	-0.0004 (7)	0.0031 (7)
N3	0.0152 (8)	0.0184 (8)	0.0161 (8)	-0.0052 (7)	0.0000 (6)	-0.0005 (7)
C4	0.0171 (9)	0.0151 (9)	0.0159 (9)	-0.0036 (7)	0.0002 (7)	-0.0006 (7)
C5	0.0176 (9)	0.0165 (9)	0.0146 (9)	-0.0060 (8)	0.0022 (7)	-0.0021 (7)
N6	0.0157 (8)	0.0181 (8)	0.0174 (8)	-0.0031 (7)	-0.0003 (6)	-0.0016 (7)
C7	0.0169 (9)	0.0138 (9)	0.0205 (10)	-0.0049 (7)	0.0007 (8)	-0.0029 (8)
O7	0.0186 (7)	0.0300 (8)	0.0190 (7)	-0.0065 (6)	0.0038 (6)	-0.0045 (6)
C8	0.0158 (9)	0.0167 (9)	0.0186 (9)	-0.0048 (8)	0.0006 (7)	-0.0021 (8)
C9	0.0169 (10)	0.0181 (10)	0.0262 (11)	-0.0042 (8)	0.0034 (8)	-0.0064 (8)
C10	0.0189 (10)	0.0181 (10)	0.0336 (12)	-0.0019 (8)	0.0019 (9)	0.0006 (9)
C11	0.0210 (11)	0.0383 (14)	0.0240 (11)	-0.0010 (10)	-0.0037 (9)	0.0009 (10)
C12	0.0315 (13)	0.0507 (16)	0.0249 (12)	0.0044 (12)	-0.0058 (10)	-0.0151 (12)
C13	0.0227 (11)	0.0312 (12)	0.0259 (11)	0.0038 (9)	-0.0025 (9)	-0.0113 (10)
C14	0.0137 (9)	0.0221 (10)	0.0155 (9)	-0.0045 (8)	-0.0019 (7)	-0.0017 (8)
C15	0.0227 (11)	0.0254 (11)	0.0259 (11)	-0.0108 (9)	-0.0001 (9)	-0.0027 (9)
C16	0.0213 (11)	0.0379 (13)	0.0310 (12)	-0.0167 (10)	-0.0018 (9)	-0.0027 (10)
C17	0.0151 (10)	0.0372 (13)	0.0224 (11)	-0.0058 (9)	-0.0026 (8)	-0.0025 (10)
C18	0.0192 (10)	0.0254 (11)	0.0182 (10)	-0.0027 (8)	-0.0031 (8)	-0.0024 (8)
C19	0.0176 (9)	0.0225 (10)	0.0123 (9)	-0.0070 (8)	-0.0011 (7)	-0.0020 (8)
O20	0.0187 (7)	0.0198 (7)	0.0293 (8)	-0.0065 (6)	-0.0037 (6)	-0.0050 (6)
C21	0.0271 (11)	0.0194 (10)	0.0255 (11)	-0.0070 (9)	-0.0016 (9)	-0.0034 (9)
S31	0.0430 (3)	0.0210 (3)	0.0143 (2)	0.0109 (2)	0.0004 (2)	-0.0046 (2)
O31	0.0213 (7)	0.0172 (7)	0.0166 (7)	0.0000 (6)	-0.0007 (6)	-0.0044 (6)
N32	0.0222 (9)	0.0204 (9)	0.0177 (8)	0.0000 (7)	-0.0008 (7)	-0.0051 (7)

Experimenteller Teil

N33	0.0143 (8)	0.0145 (8)	0.0171 (8)	-0.0033 (6)	0.0014 (6)	-0.0030 (6)
C34	0.0175 (9)	0.0144 (9)	0.0160 (9)	-0.0021 (8)	0.0011 (7)	-0.0016 (7)
C35	0.0142 (9)	0.0119 (9)	0.0196 (9)	-0.0024 (7)	0.0037 (7)	-0.0039 (7)
N36	0.0183 (8)	0.0180 (8)	0.0151 (8)	-0.0042 (7)	0.0020 (6)	-0.0030 (7)
C37	0.0196 (10)	0.0177 (10)	0.0178 (9)	-0.0078 (8)	0.0027 (8)	-0.0044 (8)
O37	0.0208 (7)	0.0246 (8)	0.0197 (7)	0.0002 (6)	0.0033 (6)	-0.0059 (6)
C38	0.0189 (10)	0.0168 (9)	0.0181 (9)	-0.0053 (8)	0.0005 (8)	-0.0072 (8)
C39	0.0204 (10)	0.0253 (11)	0.0206 (10)	-0.0078 (9)	0.0038 (8)	-0.0069 (9)
C40	0.0175 (10)	0.0330 (12)	0.0292 (12)	-0.0069 (9)	-0.0013 (9)	-0.0106 (10)
C41	0.0253 (11)	0.0302 (12)	0.0228 (11)	-0.0041 (9)	-0.0061 (9)	-0.0073 (9)
C42	0.0272 (11)	0.0270 (11)	0.0174 (10)	-0.0072 (9)	0.0018 (8)	-0.0050 (9)
C43	0.0192 (10)	0.0206 (10)	0.0200 (10)	-0.0057 (8)	0.0026 (8)	-0.0074 (8)
C44	0.0180 (9)	0.0150 (9)	0.0158 (9)	-0.0039 (8)	-0.0015 (7)	-0.0019 (7)
C45	0.0191 (10)	0.0200 (10)	0.0269 (11)	-0.0056 (8)	-0.0015 (8)	-0.0039 (9)
C46	0.0253 (11)	0.0288 (12)	0.0296 (12)	-0.0084 (9)	-0.0107 (9)	-0.0032 (10)
C47	0.0361 (13)	0.0321 (12)	0.0199 (10)	-0.0116 (10)	-0.0081 (9)	-0.0040 (9)
C48	0.0281 (11)	0.0285 (11)	0.0165 (10)	-0.0096 (9)	0.0015 (8)	-0.0033 (9)
C49	0.0182 (10)	0.0165 (9)	0.0176 (9)	-0.0050 (8)	-0.0015 (8)	-0.0015 (8)
O50	0.0159 (7)	0.0322 (8)	0.0195 (7)	-0.0093 (6)	0.0012 (6)	-0.0035 (6)
C51	0.0171 (10)	0.0265 (11)	0.0315 (12)	-0.0065 (9)	0.0062 (9)	-0.0075 (9)

Tabelle 130: Geometrische Parameter (Å, °).

Hg1—S31	2.3919 (6)	C21—H21B	0.9800
Hg1—S1	2.4042 (6)	C21—H21C	0.9800
Hg1—N6	2.4717 (17)	S31—C34	1.714 (2)
Hg1—N36	2.5107 (17)	O31—C35	1.359 (2)
S1—C4	1.716 (2)	O31—N32	1.389 (2)
O1—C5	1.359 (2)	N32—N33	1.329 (2)
O1—N2	1.388 (2)	N33—C34	1.348 (2)
N2—N3	1.325 (2)	N33—C44	1.438 (2)
N3—C4	1.354 (3)	C34—C35	1.398 (3)
N3—C14	1.443 (2)	C35—N36	1.324 (3)
C4—C5	1.404 (3)	N36—C37	1.381 (2)
C5—N6	1.322 (3)	C37—O37	1.228 (2)
N6—C7	1.385 (2)	C37—C38	1.497 (3)
C7—O7	1.224 (2)	C38—C39	1.393 (3)
C7—C8	1.497 (3)	C38—C43	1.393 (3)
C8—C13	1.386 (3)	C39—C40	1.390 (3)
C8—C9	1.394 (3)	C39—H39	0.9500
C9—C10	1.383 (3)	C40—C41	1.386 (3)
C9—H9	0.9500	C40—H40	0.9500
C10—C11	1.382 (3)	C41—C42	1.388 (3)
C10—H10	0.9500	C41—H41	0.9500
C11—C12	1.386 (3)	C42—C43	1.385 (3)
C11—H11	0.9500	C42—H42	0.9500
C12—C13	1.388 (3)	C43—H43	0.9500
C12—H12	0.9500	C44—C45	1.381 (3)

Experimenteller Teil

C13—H13	0.9500	C44—C49	1.401 (3)
C14—C15	1.381 (3)	C45—C46	1.387 (3)
C14—C19	1.395 (3)	C45—H45	0.9500
C15—C16	1.388 (3)	C46—C47	1.381 (3)
C15—H15	0.9500	C46—H46	0.9500
C16—C17	1.382 (3)	C47—C48	1.388 (3)
C16—H16	0.9500	C47—H47	0.9500
C17—C18	1.385 (3)	C48—C49	1.391 (3)
C17—H17	0.9500	C48—H48	0.9500
C18—C19	1.393 (3)	C49—O50	1.350 (2)
C18—H18	0.9500	O50—C51	1.436 (2)
C19—O20	1.355 (2)	C51—H51A	0.9800
O20—C21	1.440 (2)	C51—H51B	0.9800
C21—H21A	0.9800	C51—H51C	0.9800
S31—Hg1—S1	144.170 (19)	O20—C21—H21C	109.5
S31—Hg1—N6	123.82 (4)	H21A—C21—H21C	109.5
S1—Hg1—N6	84.90 (4)	H21B—C21—H21C	109.5
S31—Hg1—N36	84.09 (4)	C34—S31—Hg1	95.39 (7)
S1—Hg1—N36	124.38 (4)	C35—O31—N32	110.86 (14)
N6—Hg1—N36	81.91 (5)	N33—N32—O31	103.16 (15)
C4—S1—Hg1	94.02 (7)	N32—N33—C34	114.55 (16)
C5—O1—N2	110.87 (14)	N32—N33—C44	117.86 (16)
N3—N2—O1	103.26 (15)	C34—N33—C44	127.59 (16)
N2—N3—C4	114.91 (16)	N33—C34—C35	104.83 (16)
N2—N3—C14	118.79 (16)	N33—C34—S31	125.85 (15)
C4—N3—C14	126.28 (17)	C35—C34—S31	129.20 (15)
N3—C4—C5	104.18 (17)	N36—C35—O31	126.99 (17)
N3—C4—S1	126.57 (15)	N36—C35—C34	126.46 (17)
C5—C4—S1	129.24 (15)	O31—C35—C34	106.50 (16)
N6—C5—O1	126.52 (18)	C35—N36—C37	121.05 (17)
N6—C5—C4	126.62 (18)	C35—N36—Hg1	103.85 (12)
O1—C5—C4	106.74 (17)	C37—N36—Hg1	129.37 (13)
C5—N6—C7	121.66 (17)	O37—C37—N36	124.61 (19)
C5—N6—Hg1	103.82 (12)	O37—C37—C38	120.94 (18)
C7—N6—Hg1	128.55 (13)	N36—C37—C38	114.44 (17)
O7—C7—N6	125.00 (19)	C39—C38—C43	118.92 (19)
O7—C7—C8	121.10 (18)	C39—C38—C37	121.46 (18)
N6—C7—C8	113.89 (17)	C43—C38—C37	119.59 (18)
C13—C8—C9	118.84 (19)	C40—C39—C38	120.7 (2)
C13—C8—C7	121.75 (18)	C40—C39—H39	119.6
C9—C8—C7	119.31 (18)	C38—C39—H39	119.6
C10—C9—C8	120.7 (2)	C41—C40—C39	119.6 (2)
C10—C9—H9	119.7	C41—C40—H40	120.2
C8—C9—H9	119.7	C39—C40—H40	120.2
C11—C10—C9	120.3 (2)	C40—C41—C42	120.2 (2)
C11—C10—H10	119.9	C40—C41—H41	119.9

Experimenteller Teil

C9—C10—H10	119.9	C42—C41—H41	119.9
C10—C11—C12	119.3 (2)	C43—C42—C41	120.0 (2)
C10—C11—H11	120.3	C43—C42—H42	120.0
C12—C11—H11	120.3	C41—C42—H42	120.0
C11—C12—C13	120.5 (2)	C42—C43—C38	120.5 (2)
C11—C12—H12	119.7	C42—C43—H43	119.7
C13—C12—H12	119.7	C38—C43—H43	119.7
C8—C13—C12	120.3 (2)	C45—C44—C49	122.02 (19)
C8—C13—H13	119.9	C45—C44—N33	119.44 (18)
C12—C13—H13	119.9	C49—C44—N33	118.53 (17)
C15—C14—C19	122.34 (19)	C44—C45—C46	119.1 (2)
C15—C14—N3	118.66 (18)	C44—C45—H45	120.5
C19—C14—N3	118.95 (18)	C46—C45—H45	120.5
C14—C15—C16	119.1 (2)	C47—C46—C45	119.7 (2)
C14—C15—H15	120.5	C47—C46—H46	120.2
C16—C15—H15	120.5	C45—C46—H46	120.2
C17—C16—C15	119.2 (2)	C46—C47—C48	121.2 (2)
C17—C16—H16	120.4	C46—C47—H47	119.4
C15—C16—H16	120.4	C48—C47—H47	119.4
C16—C17—C18	121.7 (2)	C47—C48—C49	119.9 (2)
C16—C17—H17	119.2	C47—C48—H48	120.0
C18—C17—H17	119.2	C49—C48—H48	120.0
C17—C18—C19	119.7 (2)	O50—C49—C48	124.97 (19)
C17—C18—H18	120.1	O50—C49—C44	117.01 (17)
C19—C18—H18	120.1	C48—C49—C44	118.01 (19)
O20—C19—C18	125.10 (19)	C49—O50—C51	116.78 (16)
O20—C19—C14	116.95 (17)	O50—C51—H51A	109.5
C18—C19—C14	117.95 (19)	O50—C51—H51B	109.5
C19—O20—C21	117.71 (16)	H51A—C51—H51B	109.5
O20—C21—H21A	109.5	O50—C51—H51C	109.5
O20—C21—H21B	109.5	H51A—C51—H51C	109.5
H21A—C21—H21B	109.5	H51B—C51—H51C	109.5
S31—Hg1—S1—C4	-152.98 (7)	S1—Hg1—S31—C34	-149.63 (7)
N6—Hg1—S1—C4	-6.78 (8)	N6—Hg1—S31—C34	72.21 (9)
N36—Hg1—S1—C4	69.78 (9)	N36—Hg1—S31—C34	-3.91 (8)
C5—O1—N2—N3	0.6 (2)	C35—O31—N32—N33	2.1 (2)
O1—N2—N3—C4	0.8 (2)	O31—N32—N33—C34	-0.2 (2)
O1—N2—N3—C14	-177.59 (16)	O31—N32—N33—C44	179.03 (16)
N2—N3—C4—C5	-1.8 (2)	N32—N33—C34—C35	-1.8 (2)
C14—N3—C4—C5	176.48 (18)	C44—N33—C34—C35	179.15 (18)
N2—N3—C4—S1	177.82 (15)	N32—N33—C34—S31	174.50 (15)
C14—N3—C4—S1	-3.9 (3)	C44—N33—C34—S31	-4.6 (3)
Hg1—S1—C4—N3	-175.17 (18)	Hg1—S31—C34—N33	-175.31 (17)
Hg1—S1—C4—C5	4.3 (2)	Hg1—S31—C34—C35	0.0 (2)
N2—O1—C5—N6	174.66 (19)	N32—O31—C35—N36	174.45 (19)
N2—O1—C5—C4	-1.6 (2)	N32—O31—C35—C34	-3.2 (2)

Experimenteller Teil

N3—C4—C5—N6	-174.31 (19)	N33—C34—C35—N36	-174.75 (19)
S1—C4—C5—N6	6.1 (3)	S31—C34—C35—N36	9.2 (3)
N3—C4—C5—O1	2.0 (2)	N33—C34—C35—O31	2.9 (2)
S1—C4—C5—O1	-177.60 (15)	S31—C34—C35—O31	-173.14 (16)
O1—C5—N6—C7	17.6 (3)	O31—C35—N36—C37	15.8 (3)
C4—C5—N6—C7	-166.86 (19)	C34—C35—N36—C37	-167.0 (2)
O1—C5—N6—Hg1	172.50 (17)	O31—C35—N36—Hg1	171.41 (17)
C4—C5—N6—Hg1	-11.9 (2)	C34—C35—N36—Hg1	-11.4 (2)
S31—Hg1—N6—C5	167.44 (11)	S31—Hg1—N36—C35	8.19 (12)
S1—Hg1—N6—C5	10.52 (12)	S1—Hg1—N36—C35	164.64 (11)
N36—Hg1—N6—C5	-115.30 (13)	N6—Hg1—N36—C35	-117.26 (13)
S31—Hg1—N6—C7	-40.02 (18)	S31—Hg1—N36—C37	161.00 (17)
S1—Hg1—N6—C7	163.06 (16)	S1—Hg1—N36—C37	-42.55 (18)
N36—Hg1—N6—C7	37.24 (16)	N6—Hg1—N36—C37	35.55 (17)
C5—N6—C7—O7	6.6 (3)	C35—N36—C37—O37	6.1 (3)
Hg1—N6—C7—O7	-141.66 (17)	Hg1—N36—C37—O37	-142.70 (17)
C5—N6—C7—C8	-174.34 (18)	C35—N36—C37—C38	-175.31 (18)
Hg1—N6—C7—C8	37.4 (2)	Hg1—N36—C37—C38	35.9 (2)
O7—C7—C8—C13	-141.0 (2)	O37—C37—C38—C39	-144.9 (2)
N6—C7—C8—C13	39.9 (3)	N36—C37—C38—C39	36.4 (3)
O7—C7—C8—C9	35.4 (3)	O37—C37—C38—C43	33.0 (3)
N6—C7—C8—C9	-143.73 (19)	N36—C37—C38—C43	-145.63 (19)
C13—C8—C9—C10	-1.1 (3)	C43—C38—C39—C40	-0.3 (3)
C7—C8—C9—C10	-177.59 (19)	C37—C38—C39—C40	177.69 (19)
C8—C9—C10—C11	2.2 (3)	C38—C39—C40—C41	0.9 (3)
C9—C10—C11—C12	-1.2 (4)	C39—C40—C41—C42	-0.4 (3)
C10—C11—C12—C13	-0.9 (4)	C40—C41—C42—C43	-0.9 (3)
C9—C8—C13—C12	-1.0 (4)	C41—C42—C43—C38	1.5 (3)
C7—C8—C13—C12	175.4 (2)	C39—C38—C43—C42	-1.0 (3)
C11—C12—C13—C8	2.0 (4)	C37—C38—C43—C42	-178.97 (19)
N2—N3—C14—C15	-118.6 (2)	N32—N33—C44—C45	-54.4 (3)
C4—N3—C14—C15	63.2 (3)	C34—N33—C44—C45	124.7 (2)
N2—N3—C14—C19	63.9 (3)	N32—N33—C44—C49	124.4 (2)
C4—N3—C14—C19	-114.3 (2)	C34—N33—C44—C49	-56.5 (3)
C19—C14—C15—C16	-0.1 (3)	C49—C44—C45—C46	0.6 (3)
N3—C14—C15—C16	-177.49 (19)	N33—C44—C45—C46	179.39 (19)
C14—C15—C16—C17	1.1 (3)	C44—C45—C46—C47	0.9 (3)
C15—C16—C17—C18	-1.2 (3)	C45—C46—C47—C48	-1.1 (4)
C16—C17—C18—C19	0.3 (3)	C46—C47—C48—C49	-0.4 (4)
C17—C18—C19—O20	-179.25 (19)	C47—C48—C49—O50	-176.6 (2)
C17—C18—C19—C14	0.7 (3)	C47—C48—C49—C44	1.8 (3)
C15—C14—C19—O20	179.12 (18)	C45—C44—C49—O50	176.61 (19)
N3—C14—C19—O20	-3.4 (3)	N33—C44—C49—O50	-2.2 (3)
C15—C14—C19—C18	-0.8 (3)	C45—C44—C49—C48	-2.0 (3)
N3—C14—C19—C18	176.60 (17)	N33—C44—C49—C48	179.23 (18)
C18—C19—O20—C21	-10.4 (3)	C48—C49—O50—C51	-17.2 (3)
C14—C19—O20—C21	169.64 (18)	C44—C49—O50—C51	164.29 (18)

Tabelle 131: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C21-H21A\cdots O37^i$	0.98	2.43	3.379 (3)	162
$C21-H21C\cdots N2^{ii}$	0.98	2.59	3.557 (3)	170
$C45-H45\cdots N32^{iii}$	0.95	2.65	3.542 (3)	156
$C51-H51C\cdots O37^{iv}$	0.98	2.62	3.514 (3)	153

Symmetry codes: (i) $x+1, y-1, z$; (ii) $-x+2, -y, -z+2$; (iii) $-x, -y+2, -z+1$; (iv) $-x+1, -y+2, -z+1$.

4.8.17 (E)-N-(2-((o-Methoxyphenyl)amino)-2-oxo-1-(pyrrolidin-1-yl)ethylidene)benzamid (**104**)

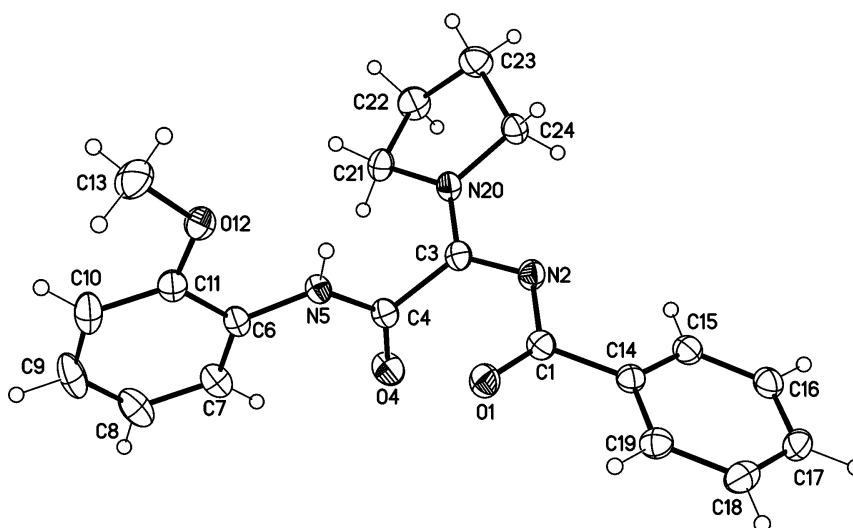


Tabelle 132: Kristalldaten.

$C_{20}H_{21}N_3O_3$	$D_x = 1.313 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 351.40$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ Å}$
Orthorhombic, $Pbcn$ (no.60)	Cell parameters from 9927 reflections
$a = 16.4202$ (11) Å	$\theta = 4.6\text{--}72.1^\circ$
$b = 11.5514$ (8) Å	$\mu = 0.73 \text{ mm}^{-1}$
$c = 18.7462$ (13) Å	$T = 123 \text{ K}$
$V = 3555.7$ (4) Å ³	Rods, colourless
$Z = 8$	$0.28 \times 0.16 \times 0.06 \text{ mm}$
$F(000) = 1488$	

Tabelle 133: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with PhotonII CPAD detector	3261 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.032$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.1^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4.7^\circ$

Experimenteller Teil

Absorption <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	correction:	multi-scan	$h = -20 \rightarrow 20$
$T_{\min} = 0.848$, $T_{\max} = 0.958$			$k = -14 \rightarrow 14$
32750 measured reflections			$l = -23 \rightarrow 20$
3506 independent reflections			

Tabelle 134: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.085$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0428P)^2 + 1.1801P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.02$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
3506 reflections	$\Delta_{\max} = 0.26 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
240 parameters	$\Delta_{\min} = -0.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1 restraint	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014), $F_c' = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: dual	Extinction coefficient: 0.00061 (10)

Berechnungsdetails

Data collection: SPEX3; cell refinement: APEX3; data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXT; program(s) used to refine structure: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: publCIF^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 8+1 runs, 1412 frames, 8/16 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 135: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.42149 (6)	0.48167 (9)	0.32225 (5)	0.0213 (2)
O1	0.46105 (5)	0.56996 (7)	0.33459 (4)	0.02720 (19)
N2	0.38248 (5)	0.45506 (7)	0.25966 (5)	0.02264 (19)
C3	0.36204 (6)	0.53913 (8)	0.21631 (5)	0.0205 (2)
C4	0.35722 (6)	0.66746 (8)	0.23660 (5)	0.0210 (2)
O4	0.30337 (5)	0.69924 (7)	0.27695 (4)	0.03048 (19)
N5	0.41080 (5)	0.73529 (7)	0.20160 (5)	0.02008 (19)
H5	0.4515 (7)	0.7002 (11)	0.1802 (7)	0.024*
C6	0.41108 (6)	0.85758 (8)	0.19923 (5)	0.0203 (2)
C7	0.35328 (6)	0.92775 (9)	0.23192 (6)	0.0259 (2)
H7	0.3098	0.8939	0.2580	0.031*
C8	0.35918 (7)	1.04776 (10)	0.22636 (7)	0.0330 (3)
H8	0.3203	1.0956	0.2496	0.040*
C9	0.42109 (8)	1.09723 (10)	0.18732 (7)	0.0366 (3)

Experimenteller Teil

H9	0.4247	1.1791	0.1838	0.044*
C10	0.47837 (7)	1.02836 (10)	0.15301 (7)	0.0318 (3)
H10	0.5202	1.0630	0.1253	0.038*
C11	0.47418 (6)	0.90903 (9)	0.15940 (6)	0.0233 (2)
O12	0.52816 (4)	0.83232 (6)	0.13038 (4)	0.02753 (19)
C13	0.59416 (8)	0.87741 (12)	0.08952 (7)	0.0378 (3)
H13A	0.5729	0.9157	0.0468	0.057*
H13B	0.6304	0.8140	0.0754	0.057*
H13C	0.6246	0.9335	0.1183	0.057*
C14	0.41567 (6)	0.38779 (8)	0.37736 (5)	0.0211 (2)
C15	0.36068 (6)	0.29639 (9)	0.37060 (6)	0.0239 (2)
H15	0.3260	0.2918	0.3301	0.029*
C16	0.35685 (7)	0.21219 (9)	0.42336 (6)	0.0272 (2)
H16	0.3187	0.1507	0.4193	0.033*
C17	0.40844 (7)	0.21728 (9)	0.48200 (6)	0.0285 (2)
H17	0.4062	0.1586	0.5175	0.034*
C18	0.46331 (7)	0.30825 (10)	0.48878 (6)	0.0287 (2)
H18	0.4987	0.3119	0.5288	0.034*
C19	0.46624 (6)	0.39341 (9)	0.43694 (6)	0.0246 (2)
H19	0.5031	0.4563	0.4420	0.030*
N20	0.33438 (5)	0.51317 (7)	0.15167 (5)	0.02116 (19)
C21	0.29437 (6)	0.59372 (9)	0.10150 (6)	0.0255 (2)
H21A	0.3350	0.6402	0.0751	0.031*
H21B	0.2567	0.6466	0.1268	0.031*
C22	0.24808 (7)	0.51311 (10)	0.05152 (6)	0.0323 (3)
H22A	0.2429	0.5474	0.0033	0.039*
H22B	0.1931	0.4958	0.0703	0.039*
C23	0.30118 (7)	0.40413 (10)	0.04995 (6)	0.0308 (3)
H23A	0.2691	0.3356	0.0353	0.037*
H23B	0.3477	0.4137	0.0169	0.037*
C24	0.33028 (6)	0.39259 (9)	0.12673 (6)	0.0242 (2)
H24A	0.2912	0.3470	0.1556	0.029*
H24B	0.3844	0.3551	0.1289	0.029*

Tabelle 136: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0196 (4)	0.0212 (5)	0.0232 (5)	-0.0015 (4)	0.0010 (4)	-0.0004 (4)
O1	0.0294 (4)	0.0245 (4)	0.0277 (4)	-0.0089 (3)	-0.0024 (3)	0.0013 (3)
N2	0.0244 (4)	0.0200 (4)	0.0235 (4)	-0.0028 (3)	-0.0023 (3)	0.0020 (3)
C3	0.0169 (4)	0.0204 (5)	0.0242 (5)	-0.0034 (4)	0.0011 (4)	0.0010 (4)
C4	0.0187 (4)	0.0199 (5)	0.0245 (5)	-0.0010 (4)	-0.0021 (4)	-0.0002 (4)
O4	0.0250 (4)	0.0277 (4)	0.0388 (4)	-0.0026 (3)	0.0101 (3)	-0.0042 (3)
N5	0.0190 (4)	0.0171 (4)	0.0241 (4)	0.0004 (3)	0.0010 (3)	-0.0006 (3)
C6	0.0202 (5)	0.0173 (5)	0.0235 (5)	-0.0005 (4)	-0.0074 (4)	0.0007 (4)
C7	0.0199 (5)	0.0238 (5)	0.0341 (6)	0.0019 (4)	-0.0073 (4)	-0.0028 (4)
C8	0.0272 (5)	0.0233 (5)	0.0485 (7)	0.0073 (4)	-0.0138 (5)	-0.0062 (5)
C9	0.0376 (6)	0.0172 (5)	0.0551 (8)	0.0006 (4)	-0.0186 (6)	0.0042 (5)

Experimenteller Teil

C10	0.0324 (6)	0.0248 (5)	0.0381 (6)	-0.0077 (4)	-0.0096 (5)	0.0089 (5)
C11	0.0237 (5)	0.0232 (5)	0.0229 (5)	-0.0022 (4)	-0.0062 (4)	0.0017 (4)
O12	0.0282 (4)	0.0265 (4)	0.0279 (4)	-0.0054 (3)	0.0063 (3)	0.0001 (3)
C13	0.0358 (6)	0.0439 (7)	0.0338 (6)	-0.0130 (5)	0.0102 (5)	0.0011 (5)
C14	0.0211 (5)	0.0208 (5)	0.0214 (5)	0.0007 (4)	0.0025 (4)	-0.0005 (4)
C15	0.0250 (5)	0.0222 (5)	0.0244 (5)	-0.0013 (4)	0.0019 (4)	-0.0016 (4)
C16	0.0320 (5)	0.0211 (5)	0.0285 (5)	-0.0028 (4)	0.0077 (4)	-0.0010 (4)
C17	0.0373 (6)	0.0255 (5)	0.0228 (5)	0.0044 (4)	0.0077 (4)	0.0041 (4)
C18	0.0299 (5)	0.0347 (6)	0.0215 (5)	0.0032 (4)	0.0004 (4)	0.0014 (4)
C19	0.0232 (5)	0.0273 (5)	0.0235 (5)	-0.0016 (4)	0.0012 (4)	-0.0014 (4)
N20	0.0220 (4)	0.0181 (4)	0.0234 (4)	-0.0014 (3)	-0.0023 (3)	0.0019 (3)
C21	0.0263 (5)	0.0239 (5)	0.0264 (5)	0.0000 (4)	-0.0036 (4)	0.0058 (4)
C22	0.0319 (6)	0.0337 (6)	0.0312 (6)	0.0003 (5)	-0.0090 (5)	0.0002 (5)
C23	0.0324 (6)	0.0323 (6)	0.0278 (6)	-0.0009 (5)	-0.0063 (4)	-0.0041 (4)
C24	0.0263 (5)	0.0192 (5)	0.0272 (5)	-0.0023 (4)	-0.0013 (4)	-0.0004 (4)

Tabelle 137: Geometrische Parameter (Å, °).

C1—O1	1.2311 (12)	C14—C19	1.3931 (15)
C1—N2	1.3716 (13)	C14—C15	1.3950 (14)
C1—C14	1.5007 (14)	C15—C16	1.3887 (15)
N2—C3	1.3101 (13)	C15—H15	0.9500
C3—N20	1.3283 (13)	C16—C17	1.3891 (17)
C3—C4	1.5324 (13)	C16—H16	0.9500
C4—O4	1.2202 (13)	C17—C18	1.3901 (16)
C4—N5	1.3486 (13)	C17—H17	0.9500
N5—C6	1.4134 (12)	C18—C19	1.3836 (15)
N5—H5	0.878 (12)	C18—H18	0.9500
C6—C7	1.3905 (15)	C19—H19	0.9500
C6—C11	1.4086 (15)	N20—C24	1.4708 (13)
C7—C8	1.3936 (15)	N20—C21	1.4772 (13)
C7—H7	0.9500	C21—C22	1.5240 (15)
C8—C9	1.3768 (19)	C21—H21A	0.9900
C8—H8	0.9500	C21—H21B	0.9900
C9—C10	1.3898 (19)	C22—C23	1.5316 (16)
C9—H9	0.9500	C22—H22A	0.9900
C10—C11	1.3853 (15)	C22—H22B	0.9900
C10—H10	0.9500	C23—C24	1.5225 (15)
C11—O12	1.3663 (13)	C23—H23A	0.9900
O12—C13	1.4257 (13)	C23—H23B	0.9900
C13—H13A	0.9800	C24—H24A	0.9900
C13—H13B	0.9800	C24—H24B	0.9900
C13—H13C	0.9800		
O1—C1—N2	126.36 (9)	C16—C15—H15	120.2
O1—C1—C14	120.18 (9)	C14—C15—H15	120.2
N2—C1—C14	113.40 (8)	C15—C16—C17	120.42 (10)
C3—N2—C1	118.96 (9)	C15—C16—H16	119.8

Experimenteller Teil

N2—C3—N20	119.08 (9)	C17—C16—H16	119.8
N2—C3—C4	125.19 (9)	C16—C17—C18	119.97 (10)
N20—C3—C4	115.29 (9)	C16—C17—H17	120.0
O4—C4—N5	126.84 (9)	C18—C17—H17	120.0
O4—C4—C3	118.84 (9)	C19—C18—C17	119.72 (10)
N5—C4—C3	114.05 (8)	C19—C18—H18	120.1
C4—N5—C6	126.74 (9)	C17—C18—H18	120.1
C4—N5—H5	116.8 (8)	C18—C19—C14	120.61 (10)
C6—N5—H5	116.4 (8)	C18—C19—H19	119.7
C7—C6—C11	119.32 (9)	C14—C19—H19	119.7
C7—C6—N5	124.51 (9)	C3—N20—C24	121.30 (8)
C11—C6—N5	116.15 (9)	C3—N20—C21	126.20 (9)
C6—C7—C8	119.96 (11)	C24—N20—C21	111.95 (8)
C6—C7—H7	120.0	N20—C21—C22	103.20 (8)
C8—C7—H7	120.0	N20—C21—H21A	111.1
C9—C8—C7	120.26 (11)	C22—C21—H21A	111.1
C9—C8—H8	119.9	N20—C21—H21B	111.1
C7—C8—H8	119.9	C22—C21—H21B	111.1
C8—C9—C10	120.54 (10)	H21A—C21—H21B	109.1
C8—C9—H9	119.7	C21—C22—C23	103.31 (9)
C10—C9—H9	119.7	C21—C22—H22A	111.1
C11—C10—C9	119.73 (11)	C23—C22—H22A	111.1
C11—C10—H10	120.1	C21—C22—H22B	111.1
C9—C10—H10	120.1	C23—C22—H22B	111.1
O12—C11—C10	125.36 (10)	H22A—C22—H22B	109.1
O12—C11—C6	114.49 (9)	C24—C23—C22	103.44 (9)
C10—C11—C6	120.15 (10)	C24—C23—H23A	111.1
C11—O12—C13	118.04 (9)	C22—C23—H23A	111.1
O12—C13—H13A	109.5	C24—C23—H23B	111.1
O12—C13—H13B	109.5	C22—C23—H23B	111.1
H13A—C13—H13B	109.5	H23A—C23—H23B	109.0
O12—C13—H13C	109.5	N20—C24—C23	103.41 (8)
H13A—C13—H13C	109.5	N20—C24—H24A	111.1
H13B—C13—H13C	109.5	C23—C24—H24A	111.1
C19—C14—C15	119.60 (10)	N20—C24—H24B	111.1
C19—C14—C1	118.70 (9)	C23—C24—H24B	111.1
C15—C14—C1	121.70 (9)	H24A—C24—H24B	109.0
C16—C15—C14	119.65 (10)		
O1—C1—N2—C3	-22.85 (15)	C6—C11—O12—C13	-179.69 (9)
C14—C1—N2—C3	159.89 (9)	O1—C1—C14—C19	-10.64 (14)
C1—N2—C3—N20	170.98 (9)	N2—C1—C14—C19	166.81 (9)
C1—N2—C3—C4	-16.94 (14)	O1—C1—C14—C15	168.77 (9)
N2—C3—C4—O4	-69.23 (14)	N2—C1—C14—C15	-13.78 (13)
N20—C3—C4—O4	103.11 (11)	C19—C14—C15—C16	0.12 (15)
N2—C3—C4—N5	116.28 (11)	C1—C14—C15—C16	-179.28 (9)
N20—C3—C4—N5	-71.38 (11)	C14—C15—C16—C17	-1.24 (16)

Experimenteller Teil

O4—C4—N5—C6	-6.23 (17)	C15—C16—C17—C18	1.20 (16)
C3—C4—N5—C6	167.73 (9)	C16—C17—C18—C19	-0.01 (16)
C4—N5—C6—C7	-1.90 (16)	C17—C18—C19—C14	-1.12 (16)
C4—N5—C6—C11	179.40 (9)	C15—C14—C19—C18	1.06 (15)
C11—C6—C7—C8	-1.39 (15)	C1—C14—C19—C18	-179.52 (9)
N5—C6—C7—C8	179.96 (10)	N2—C3—N20—C24	-3.15 (14)
C6—C7—C8—C9	1.38 (17)	C4—C3—N20—C24	-175.99 (8)
C7—C8—C9—C10	0.03 (18)	N2—C3—N20—C21	167.61 (9)
C8—C9—C10—C11	-1.40 (18)	C4—C3—N20—C21	-5.23 (14)
C9—C10—C11—O12	-177.70 (10)	C3—N20—C21—C22	-159.19 (9)
C9—C10—C11—C6	1.38 (16)	C24—N20—C21—C22	12.30 (11)
C7—C6—C11—O12	179.19 (9)	N20—C21—C22—C23	-31.11 (11)
N5—C6—C11—O12	-2.05 (13)	C21—C22—C23—C24	38.80 (11)
C7—C6—C11—C10	0.01 (15)	C3—N20—C24—C23	-176.30 (9)
N5—C6—C11—C10	178.78 (9)	C21—N20—C24—C23	11.73 (11)
C10—C11—O12—C13	-0.56 (15)	C22—C23—C24—N20	-30.84 (11)

Tabelle 138: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (\AA , $^\circ$).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N5—H5 \cdots O1 ⁱ	0.88 (1)	2.10 (1)	2.9215 (11)	156 (1)
C7—H7 \cdots O4	0.95	2.28	2.8899 (14)	121

Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+1/2$.

4.8.18 *N*6-Benzoyl-*N*3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin-hydratetrafluoroborat (**44**)

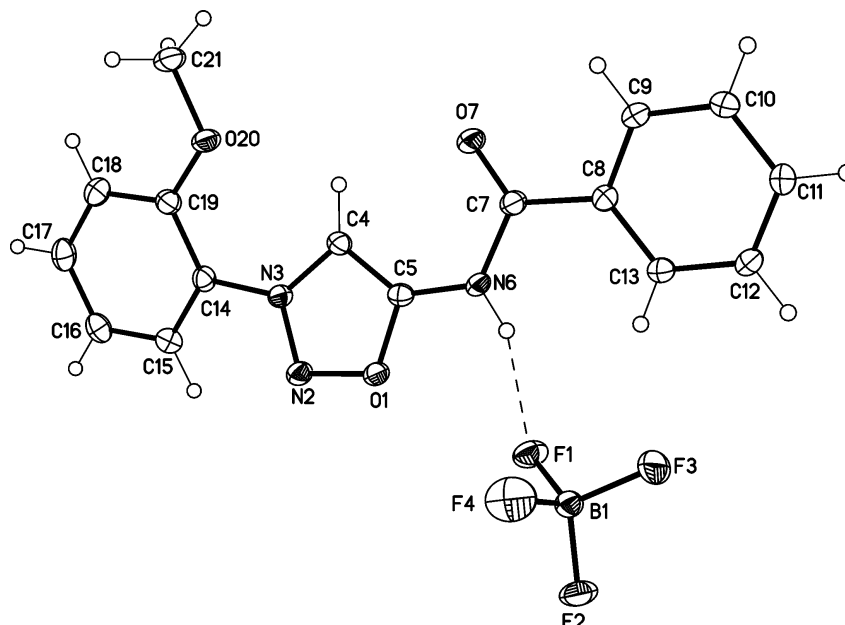


Tabelle 139: Kristalldaten.

$C_{16}H_{14}N_3O_3 \cdot BF_4$	$Z = 2$
$M_r = 383.11$	$F(000) = 392$
Triclinic, $P-1$ (no.2)	$D_x = 1.557 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 7.5568 (2) \text{ \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$b = 9.1850 (2) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9947 reflections
$c = 12.6117 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 4.9\text{--}72.2^\circ$
$\alpha = 75.182 (1)^\circ$	$\mu = 1.20 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 75.024 (1)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 84.708 (1)^\circ$	Blocks, colourless
$V = 817.19 (3) \text{ \AA}^3$	$0.40 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}$

Tabelle 140: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with PhotonII CPAD detector	3126 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.023$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 5.0^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.726$, $T_{\text{max}} = 0.785$	$k = -11 \rightarrow 11$
12759 measured reflections	$l = -15 \rightarrow 15$
3150 independent reflections	

Experimenteller Teil

Tabelle 141: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Primary atom site location: dual
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$	Hydrogen site location: difference Fourier map
$wR(F^2) = 0.081$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.08$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0308P)^2 + 0.3767P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
3150 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
248 parameters	$\Delta_{\max} = 0.29 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1 restraint	$\Delta_{\min} = -0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 15+1 runs, 2163 frames, 2/4/6 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 142: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.72914 (12)	0.23065 (9)	0.57252 (7)	0.01919 (19)
N2	0.79792 (15)	0.08663 (11)	0.58168 (8)	0.0200 (2)
N3	0.77818 (13)	0.03099 (11)	0.69008 (8)	0.0156 (2)
C4	0.70086 (16)	0.13133 (13)	0.75347 (10)	0.0171 (2)
H4	0.6728	0.1157	0.8334	0.021*
C5	0.67330 (15)	0.25907 (13)	0.67540 (9)	0.0157 (2)
N6	0.60836 (13)	0.40028 (11)	0.67856 (8)	0.0168 (2)
H6	0.611 (2)	0.4643 (16)	0.6143 (11)	0.020*
C7	0.53716 (16)	0.43977 (13)	0.78098 (10)	0.0175 (2)
O7	0.54139 (13)	0.34918 (9)	0.86934 (7)	0.0237 (2)
C8	0.46251 (15)	0.59705 (13)	0.77372 (10)	0.0171 (2)
C9	0.43855 (17)	0.65290 (14)	0.86957 (10)	0.0218 (3)
H9	0.4650	0.5899	0.9364	0.026*
C10	0.37630 (18)	0.79996 (14)	0.86761 (10)	0.0228 (3)
H10	0.3609	0.8378	0.9330	0.027*
C11	0.33626 (17)	0.89234 (13)	0.77025 (10)	0.0209 (3)
H11	0.2940	0.9933	0.7688	0.025*
C12	0.35821 (17)	0.83640 (13)	0.67511 (10)	0.0207 (3)
H12	0.3305	0.8994	0.6086	0.025*
C13	0.42038 (16)	0.68914 (13)	0.67652 (10)	0.0190 (2)
H13	0.4342	0.6512	0.6114	0.023*
C14	0.83826 (15)	-0.12388 (12)	0.72506 (10)	0.0171 (2)

Experimenteller Teil

C15	0.87036 (16)	-0.21086 (13)	0.64583 (10)	0.0197 (2)
H15	0.8486	-0.1691	0.5731	0.024*
C16	0.93397 (17)	-0.35812 (14)	0.67361 (11)	0.0229 (3)
H16	0.9595	-0.4173	0.6194	0.027*
C17	0.96042 (17)	-0.41911 (14)	0.78128 (12)	0.0249 (3)
H17	1.0028	-0.5207	0.8007	0.030*
C18	0.92574 (17)	-0.33370 (14)	0.86076 (11)	0.0235 (3)
H18	0.9428	-0.3778	0.9344	0.028*
C19	0.86607 (16)	-0.18355 (13)	0.83383 (10)	0.0188 (2)
O20	0.83522 (13)	-0.09168 (9)	0.90625 (7)	0.0238 (2)
C21	0.8563 (2)	-0.15711 (15)	1.01894 (10)	0.0267 (3)
H21A	0.7718	-0.2402	1.0553	0.040*
H21B	0.8288	-0.0803	1.0629	0.040*
H21C	0.9826	-0.1953	1.0154	0.040*
B1	0.77104 (18)	0.70033 (15)	0.38443 (11)	0.0182 (3)
F1	0.68986 (10)	0.56400 (8)	0.45040 (6)	0.02463 (18)
F2	0.77085 (11)	0.71487 (9)	0.27212 (6)	0.02819 (19)
F3	0.67031 (14)	0.81706 (9)	0.42375 (7)	0.0394 (2)
F4	0.94847 (11)	0.69750 (12)	0.39497 (8)	0.0424 (2)

Tabelle 143: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0283 (4)	0.0154 (4)	0.0143 (4)	0.0030 (3)	-0.0070 (3)	-0.0037 (3)
N2	0.0292 (5)	0.0151 (5)	0.0155 (5)	0.0030 (4)	-0.0066 (4)	-0.0034 (4)
N3	0.0172 (5)	0.0155 (5)	0.0137 (4)	-0.0008 (4)	-0.0039 (4)	-0.0027 (4)
C4	0.0216 (6)	0.0149 (5)	0.0144 (5)	0.0015 (4)	-0.0035 (4)	-0.0045 (4)
C5	0.0164 (5)	0.0178 (5)	0.0139 (5)	-0.0015 (4)	-0.0042 (4)	-0.0046 (4)
N6	0.0225 (5)	0.0137 (5)	0.0130 (5)	0.0015 (4)	-0.0057 (4)	-0.0005 (4)
C7	0.0199 (5)	0.0175 (6)	0.0150 (5)	-0.0002 (4)	-0.0057 (4)	-0.0028 (4)
O7	0.0368 (5)	0.0174 (4)	0.0148 (4)	0.0047 (4)	-0.0071 (4)	-0.0013 (3)
C8	0.0183 (5)	0.0160 (5)	0.0160 (5)	0.0003 (4)	-0.0039 (4)	-0.0026 (4)
C9	0.0295 (6)	0.0204 (6)	0.0145 (6)	0.0043 (5)	-0.0076 (5)	-0.0022 (5)
C10	0.0314 (7)	0.0220 (6)	0.0164 (6)	0.0043 (5)	-0.0073 (5)	-0.0074 (5)
C11	0.0243 (6)	0.0163 (5)	0.0215 (6)	0.0033 (4)	-0.0058 (5)	-0.0047 (5)
C12	0.0262 (6)	0.0188 (6)	0.0168 (6)	0.0025 (5)	-0.0084 (5)	-0.0016 (5)
C13	0.0235 (6)	0.0188 (6)	0.0151 (5)	0.0014 (4)	-0.0060 (4)	-0.0045 (4)
C14	0.0177 (5)	0.0137 (5)	0.0182 (6)	0.0004 (4)	-0.0028 (4)	-0.0028 (4)
C15	0.0202 (6)	0.0203 (6)	0.0185 (6)	-0.0015 (4)	-0.0031 (4)	-0.0057 (5)
C16	0.0228 (6)	0.0195 (6)	0.0270 (6)	0.0011 (5)	-0.0033 (5)	-0.0100 (5)
C17	0.0253 (6)	0.0161 (6)	0.0321 (7)	0.0036 (5)	-0.0066 (5)	-0.0055 (5)
C18	0.0266 (6)	0.0194 (6)	0.0221 (6)	0.0028 (5)	-0.0072 (5)	-0.0008 (5)
C19	0.0208 (6)	0.0175 (6)	0.0172 (6)	0.0004 (4)	-0.0032 (4)	-0.0043 (4)
O20	0.0384 (5)	0.0183 (4)	0.0145 (4)	0.0057 (4)	-0.0090 (4)	-0.0036 (3)
C21	0.0387 (7)	0.0251 (6)	0.0152 (6)	0.0039 (5)	-0.0087 (5)	-0.0026 (5)
B1	0.0221 (6)	0.0159 (6)	0.0157 (6)	-0.0003 (5)	-0.0037 (5)	-0.0034 (5)
F1	0.0355 (4)	0.0191 (4)	0.0173 (3)	-0.0055 (3)	-0.0054 (3)	-0.0003 (3)
F2	0.0412 (4)	0.0276 (4)	0.0137 (3)	-0.0024 (3)	-0.0059 (3)	-0.0015 (3)

Experimenteller Teil

F3	0.0636 (6)	0.0197 (4)	0.0254 (4)	0.0117 (4)	0.0006 (4)	-0.0046 (3)
F4	0.0261 (4)	0.0610 (6)	0.0416 (5)	-0.0117 (4)	-0.0106 (4)	-0.0090 (4)

Tabelle 144: Geometrische Parameter (Å, °).

O1—C5	1.3414 (14)	C12—H12	0.9500
O1—N2	1.3636 (13)	C13—H13	0.9500
N2—N3	1.3053 (14)	C14—C15	1.3939 (16)
N3—C4	1.3660 (15)	C14—C19	1.4033 (16)
N3—C14	1.4449 (14)	C15—C16	1.3813 (17)
C4—C5	1.3637 (16)	C15—H15	0.9500
C4—H4	0.9500	C16—C17	1.3886 (19)
C5—N6	1.3503 (15)	C16—H16	0.9500
N6—C7	1.3907 (15)	C17—C18	1.3847 (18)
N6—H6	0.868 (13)	C17—H17	0.9500
C7—O7	1.2142 (15)	C18—C19	1.3948 (17)
C7—C8	1.4907 (16)	C18—H18	0.9500
C8—C13	1.3933 (16)	C19—O20	1.3596 (14)
C8—C9	1.3944 (16)	O20—C21	1.4382 (14)
C9—C10	1.3849 (17)	C21—H21A	0.9800
C9—H9	0.9500	C21—H21B	0.9800
C10—C11	1.3895 (17)	C21—H21C	0.9800
C10—H10	0.9500	B1—F4	1.3784 (16)
C11—C12	1.3886 (17)	B1—F3	1.3788 (15)
C11—H11	0.9500	B1—F2	1.3886 (15)
C12—C13	1.3875 (17)	B1—F1	1.4077 (15)
C5—O1—N2	109.83 (8)	C12—C13—H13	120.1
N3—N2—O1	104.70 (9)	C8—C13—H13	120.1
N2—N3—C4	113.27 (9)	C15—C14—C19	121.37 (11)
N2—N3—C14	116.75 (9)	C15—C14—N3	117.32 (10)
C4—N3—C14	129.97 (10)	C19—C14—N3	121.31 (10)
C5—C4—N3	103.93 (10)	C16—C15—C14	119.68 (11)
C5—C4—H4	128.0	C16—C15—H15	120.2
N3—C4—H4	128.0	C14—C15—H15	120.2
O1—C5—N6	116.18 (10)	C15—C16—C17	119.58 (11)
O1—C5—C4	108.25 (10)	C15—C16—H16	120.2
N6—C5—C4	135.56 (11)	C17—C16—H16	120.2
C5—N6—C7	121.03 (10)	C18—C17—C16	120.84 (11)
C5—N6—H6	117.3 (10)	C18—C17—H17	119.6
C7—N6—H6	121.7 (10)	C16—C17—H17	119.6
O7—C7—N6	120.10 (10)	C17—C18—C19	120.67 (12)
O7—C7—C8	123.79 (11)	C17—C18—H18	119.7
N6—C7—C8	116.09 (10)	C19—C18—H18	119.7
C13—C8—C9	119.64 (11)	O20—C19—C18	123.86 (11)
C13—C8—C7	123.32 (10)	O20—C19—C14	118.30 (10)
C9—C8—C7	117.02 (10)	C18—C19—C14	117.83 (11)
C10—C9—C8	120.22 (11)	C19—O20—C21	117.32 (9)

Experimenteller Teil

C10—C9—H9	119.9	O20—C21—H21A	109.5
C8—C9—H9	119.9	O20—C21—H21B	109.5
C9—C10—C11	120.13 (11)	H21A—C21—H21B	109.5
C9—C10—H10	119.9	O20—C21—H21C	109.5
C11—C10—H10	119.9	H21A—C21—H21C	109.5
C12—C11—C10	119.72 (11)	H21B—C21—H21C	109.5
C12—C11—H11	120.1	F4—B1—F3	110.62 (11)
C10—C11—H11	120.1	F4—B1—F2	109.98 (10)
C13—C12—C11	120.45 (11)	F3—B1—F2	110.18 (10)
C13—C12—H12	119.8	F4—B1—F1	108.44 (10)
C11—C12—H12	119.8	F3—B1—F1	108.28 (10)
C12—C13—C8	119.83 (11)	F2—B1—F1	109.29 (10)
C5—O1—N2—N3	1.29 (12)	C10—C11—C12—C13	-0.21 (19)
O1—N2—N3—C4	-0.46 (12)	C11—C12—C13—C8	-0.51 (18)
O1—N2—N3—C14	179.11 (9)	C9—C8—C13—C12	1.19 (18)
N2—N3—C4—C5	-0.51 (13)	C7—C8—C13—C12	-177.44 (11)
C14—N3—C4—C5	179.99 (10)	N2—N3—C14—C15	-14.92 (15)
N2—O1—C5—N6	177.49 (9)	C4—N3—C14—C15	164.57 (11)
N2—O1—C5—C4	-1.65 (12)	N2—N3—C14—C19	164.05 (11)
N3—C4—C5—O1	1.29 (12)	C4—N3—C14—C19	-16.46 (18)
N3—C4—C5—N6	-177.61 (12)	C19—C14—C15—C16	-1.16 (18)
O1—C5—N6—C7	176.31 (10)	N3—C14—C15—C16	177.81 (10)
C4—C5—N6—C7	-4.9 (2)	C14—C15—C16—C17	1.76 (18)
C5—N6—C7—O7	3.89 (17)	C15—C16—C17—C18	-0.71 (19)
C5—N6—C7—C8	-177.52 (10)	C16—C17—C18—C19	-1.0 (2)
O7—C7—C8—C13	-165.25 (12)	C17—C18—C19—O20	-177.75 (12)
N6—C7—C8—C13	16.22 (16)	C17—C18—C19—C14	1.56 (18)
O7—C7—C8—C9	16.09 (17)	C15—C14—C19—O20	178.85 (11)
N6—C7—C8—C9	-162.44 (11)	N3—C14—C19—O20	-0.08 (17)
C13—C8—C9—C10	-1.14 (18)	C15—C14—C19—C18	-0.50 (17)
C7—C8—C9—C10	177.57 (11)	N3—C14—C19—C18	-179.43 (10)
C8—C9—C10—C11	0.42 (19)	C18—C19—O20—C21	-3.54 (17)
C9—C10—C11—C12	0.26 (19)	C14—C19—O20—C21	177.15 (11)

Tabelle 145: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N6—H6 \cdots F1	0.87 (1)	1.99 (1)	2.8218 (12)	160 (1)
C15—H15 \cdots F3 ⁱ	0.95	2.62	3.4561 (15)	148
C21—H21A \cdots O7 ⁱⁱ	0.98	2.51	3.4125 (17)	153

Symmetry codes: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, -y, -z+2$.

4.8.19 N6-Benzoyl-N6-methyl-N3-(p-tolyl)-sydnonimin-3-iumtriflat (Twin) (115)

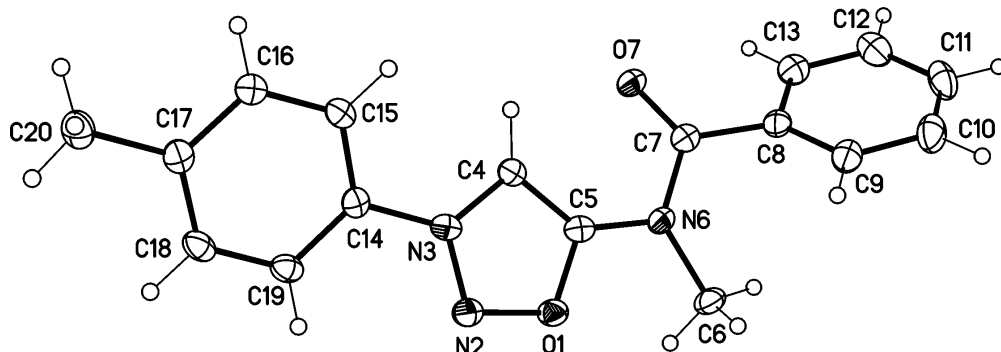


Tabelle 146: Kristalldaten.^{mn}

$C_{17}H_{16}N_3O_2 \cdot CF_3O_3S$	$Z = 4$
$M_r = 443.40$	$F(000) = 912$
Triclinic, $P-1$ (no.2)	$D_x = 1.560 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 8.3209 (5) \text{ \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$b = 11.9443 (6) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9948 reflections
$c = 19.3415 (10) \text{ \AA}$	$\theta = 2.3\text{--}72.2^\circ$
$\alpha = 100.695 (2)^\circ$	$\mu = 2.15 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 90.537 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 91.315 (2)^\circ$	Blocks, colourless
$V = 1888.23 (18) \text{ \AA}^3$	$0.14 \times 0.04 \times 0.04 \text{ mm}$

Tabelle 147: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	7353 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	6390 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\max} = 72.4^\circ$, $\theta_{\min} = 2.3^\circ$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$h = -10 \rightarrow 10$
Absorption correction: multi-scan SADABS (SHELDRICK, 2014)	$k = -14 \rightarrow 14$
$T_{\min} = 0.790$, $T_{\max} = 0.915$	$l = -23 \rightarrow 23$
7353 measured reflections	

Tabelle 148: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Primary atom site location: dual
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.054$	Hydrogen site location: difference Fourier map
$wR(F^2) = 0.146$	H-atom parameters constrained
$S = 1.08$	$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0481P)^2 + 4.2168P]}$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

^{mn} Der Kristall wurde von ALEXANDER KRAUSE im Rahmen seiner Bachelorarbeit hergestellt.^[186]

Experimenteller Teil

7353 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
546 parameters	$\Delta_{\max} = 0.67 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\min} = -0.52 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 13+1 runs, 2123 frames, 30/40/50/60 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> Refined as a 2-component twin. Use of HKLF 5 file generated by TwinRotMat (PLATON, Spek, A.L. (2009). Acta Cryst. D65, 148-155.) Therefore only unique reflection (Rint = 0.0).

Tabelle 149: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.0592 (3)	0.80313 (17)	0.78386 (11)	0.0203 (4)
N2	0.0047 (3)	0.7859 (2)	0.84767 (14)	0.0215 (5)
N3	-0.0102 (3)	0.6757 (2)	0.84072 (13)	0.0171 (5)
C4	0.0288 (3)	0.6180 (2)	0.77609 (15)	0.0169 (6)
H4	0.0269	0.5380	0.7597	0.020*
C5	0.0714 (3)	0.7024 (2)	0.74009 (16)	0.0170 (6)
N6	0.1189 (3)	0.7070 (2)	0.67375 (13)	0.0176 (5)
C6	0.1615 (4)	0.8206 (2)	0.65767 (17)	0.0227 (6)
H6A	0.0631	0.8598	0.6492	0.034*
H6B	0.2283	0.8112	0.6156	0.034*
H6C	0.2213	0.8658	0.6976	0.034*
C7	0.1549 (3)	0.6028 (2)	0.62917 (16)	0.0181 (6)
O7	0.1659 (3)	0.51747 (17)	0.65400 (11)	0.0222 (5)
C8	0.1691 (4)	0.6027 (3)	0.55243 (16)	0.0203 (6)
C9	0.0706 (4)	0.6665 (3)	0.51657 (17)	0.0240 (7)
H9	-0.0035	0.7177	0.5417	0.029*
C10	0.0816 (4)	0.6548 (3)	0.44392 (19)	0.0319 (8)
H10	0.0147	0.6980	0.4193	0.038*
C11	0.1893 (4)	0.5804 (3)	0.40746 (18)	0.0321 (8)
H11	0.1973	0.5738	0.3579	0.039*
C12	0.2851 (4)	0.5161 (3)	0.44208 (18)	0.0303 (8)
H12	0.3581	0.4645	0.4165	0.036*
C13	0.2749 (4)	0.5264 (3)	0.51460 (18)	0.0247 (7)
H13	0.3404	0.4813	0.5385	0.030*
C14	-0.0696 (3)	0.6296 (2)	0.90013 (15)	0.0169 (6)
C15	-0.1416 (3)	0.5224 (2)	0.88782 (16)	0.0178 (6)
H15	-0.1461	0.4775	0.8418	0.021*
C16	-0.2073 (4)	0.4819 (3)	0.94424 (16)	0.0191 (6)

Experimenteller Teil

H16	-0.2543	0.4073	0.9368	0.023*
C17	-0.2060 (4)	0.5481 (3)	1.01162 (16)	0.0197 (6)
C18	-0.1271 (4)	0.6545 (3)	1.02210 (16)	0.0223 (6)
H18	-0.1212	0.6993	1.0681	0.027*
C19	-0.0575 (4)	0.6959 (3)	0.96707 (16)	0.0203 (6)
H19	-0.0027	0.7680	0.9748	0.024*
C20	-0.2848 (4)	0.5041 (3)	1.07121 (17)	0.0252 (7)
H20A	-0.4016	0.5104	1.0675	0.038*
H20B	-0.2461	0.5491	1.1161	0.038*
H20C	-0.2579	0.4240	1.0689	0.038*
S1	-0.44550 (9)	0.75268 (6)	0.74081 (4)	0.02100 (18)
O11	-0.5087 (3)	0.6956 (2)	0.67366 (12)	0.0272 (5)
O12	-0.5447 (3)	0.8408 (2)	0.77827 (13)	0.0353 (6)
O13	-0.2759 (3)	0.7807 (3)	0.74395 (16)	0.0432 (7)
C1	-0.4633 (4)	0.6429 (3)	0.79435 (17)	0.0237 (7)
F11	-0.4122 (3)	0.68153 (18)	0.86044 (10)	0.0335 (5)
F12	-0.3758 (3)	0.55267 (17)	0.76820 (12)	0.0402 (5)
F13	-0.6143 (3)	0.6060 (2)	0.79678 (13)	0.0474 (6)
O101	0.4746 (3)	0.29866 (17)	0.80825 (11)	0.0183 (4)
N102	0.5244 (3)	0.2767 (2)	0.87189 (13)	0.0188 (5)
N103	0.5462 (3)	0.1675 (2)	0.86026 (12)	0.0150 (5)
C104	0.5112 (3)	0.1138 (2)	0.79307 (15)	0.0156 (6)
H104	0.5168	0.0350	0.7735	0.019*
C105	0.4659 (3)	0.2012 (2)	0.76045 (15)	0.0157 (6)
N106	0.4198 (3)	0.2112 (2)	0.69433 (13)	0.0162 (5)
C106	0.3661 (4)	0.3242 (2)	0.68377 (16)	0.0203 (6)
H10A	0.2979	0.3575	0.7229	0.030*
H10B	0.3048	0.3156	0.6395	0.030*
H10C	0.4601	0.3745	0.6819	0.030*
C107	0.4040 (3)	0.1102 (2)	0.64361 (15)	0.0172 (6)
O107	0.4157 (3)	0.01842 (18)	0.66182 (11)	0.0232 (5)
C108	0.3736 (4)	0.1214 (3)	0.56977 (15)	0.0192 (6)
C109	0.2584 (4)	0.0490 (3)	0.53156 (17)	0.0243 (7)
H109	0.2018	-0.0052	0.5530	0.029*
C110	0.2259 (4)	0.0557 (3)	0.46211 (18)	0.0316 (8)
H110	0.1449	0.0074	0.4364	0.038*
C111	0.3103 (4)	0.1321 (3)	0.43008 (17)	0.0300 (8)
H111	0.2874	0.1363	0.3824	0.036*
C112	0.4288 (4)	0.2027 (3)	0.46717 (18)	0.0284 (7)
H112	0.4885	0.2541	0.4446	0.034*
C113	0.4602 (4)	0.1985 (3)	0.53716 (17)	0.0233 (6)
H113	0.5401	0.2477	0.5629	0.028*
C114	0.6086 (3)	0.1181 (2)	0.91740 (15)	0.0164 (6)
C115	0.5779 (4)	0.1701 (3)	0.98590 (16)	0.0197 (6)
H115	0.5147	0.2363	0.9954	0.024*
C116	0.6414 (4)	0.1233 (3)	1.04031 (16)	0.0205 (6)
H116	0.6224	0.1587	1.0876	0.025*

Experimenteller Teil

C117	0.7324 (3)	0.0255 (2)	1.02720 (16)	0.0180 (6)
C118	0.7602 (4)	-0.0238 (3)	0.95711 (17)	0.0220 (6)
H118	0.8226	-0.0904	0.9472	0.026*
C119	0.6994 (4)	0.0216 (3)	0.90154 (16)	0.0203 (6)
H119	0.7196	-0.0125	0.8541	0.024*
C120	0.7967 (4)	-0.0272 (3)	1.08610 (17)	0.0222 (6)
H12A	0.7566	0.0138	1.1310	0.033*
H12B	0.9144	-0.0225	1.0865	0.033*
H12C	0.7610	-0.1073	1.0793	0.033*
S101	0.98253 (9)	0.24818 (6)	0.78122 (4)	0.01961 (17)
O111	0.8553 (3)	0.2460 (2)	0.83079 (12)	0.0273 (5)
O112	1.1356 (3)	0.2121 (2)	0.80298 (13)	0.0336 (6)
O113	0.9893 (3)	0.3468 (2)	0.74804 (13)	0.0350 (6)
C101	0.9233 (4)	0.1346 (3)	0.70848 (19)	0.0291 (7)
F111	1.0349 (2)	0.12008 (19)	0.65886 (11)	0.0372 (5)
F112	0.8968 (3)	0.03696 (18)	0.72892 (14)	0.0510 (7)
F113	0.7863 (3)	0.1601 (2)	0.67793 (12)	0.0471 (6)

Tabelle 150: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0222 (11)	0.0167 (10)	0.0218 (11)	-0.0014 (8)	0.0046 (9)	0.0030 (8)
N2	0.0249 (14)	0.0177 (12)	0.0218 (13)	-0.0001 (10)	0.0022 (11)	0.0031 (10)
N3	0.0135 (11)	0.0157 (11)	0.0209 (13)	0.0013 (9)	-0.0024 (10)	0.0007 (10)
C4	0.0153 (14)	0.0173 (13)	0.0178 (14)	0.0025 (11)	-0.0017 (11)	0.0020 (11)
C5	0.0114 (13)	0.0165 (13)	0.0227 (15)	-0.0002 (10)	-0.0014 (11)	0.0027 (11)
N6	0.0178 (12)	0.0160 (12)	0.0199 (12)	0.0002 (9)	-0.0012 (10)	0.0059 (10)
C6	0.0267 (16)	0.0156 (14)	0.0268 (16)	-0.0019 (12)	0.0017 (13)	0.0070 (12)
C7	0.0129 (13)	0.0193 (14)	0.0224 (15)	-0.0004 (11)	-0.0015 (11)	0.0049 (12)
O7	0.0277 (12)	0.0168 (10)	0.0228 (11)	0.0021 (8)	0.0014 (9)	0.0057 (8)
C8	0.0203 (15)	0.0194 (14)	0.0213 (15)	-0.0055 (12)	-0.0019 (12)	0.0055 (12)
C9	0.0215 (15)	0.0263 (16)	0.0254 (16)	-0.0028 (12)	-0.0023 (13)	0.0083 (13)
C10	0.0311 (19)	0.0384 (19)	0.0282 (18)	-0.0092 (15)	-0.0106 (15)	0.0134 (15)
C11	0.0321 (19)	0.045 (2)	0.0190 (16)	-0.0154 (16)	-0.0008 (14)	0.0072 (15)
C12	0.0274 (17)	0.0352 (18)	0.0261 (17)	-0.0071 (14)	0.0039 (14)	0.0004 (14)
C13	0.0214 (16)	0.0248 (16)	0.0281 (17)	-0.0008 (12)	-0.0013 (13)	0.0056 (13)
C14	0.0139 (13)	0.0197 (14)	0.0175 (14)	0.0041 (11)	-0.0014 (11)	0.0045 (11)
C15	0.0151 (14)	0.0194 (14)	0.0177 (14)	0.0032 (11)	-0.0029 (11)	0.0007 (11)
C16	0.0163 (14)	0.0195 (14)	0.0212 (15)	0.0010 (11)	-0.0014 (12)	0.0032 (11)
C17	0.0184 (14)	0.0218 (14)	0.0197 (15)	0.0083 (11)	-0.0003 (12)	0.0049 (12)
C18	0.0262 (16)	0.0206 (15)	0.0184 (15)	0.0074 (12)	-0.0060 (12)	-0.0009 (12)
C19	0.0206 (15)	0.0175 (14)	0.0217 (15)	0.0030 (11)	-0.0038 (12)	0.0006 (11)
C20	0.0254 (16)	0.0282 (16)	0.0225 (16)	0.0070 (13)	0.0039 (13)	0.0048 (13)
S1	0.0214 (4)	0.0235 (4)	0.0190 (4)	-0.0017 (3)	-0.0013 (3)	0.0067 (3)
O11	0.0309 (13)	0.0329 (12)	0.0179 (11)	0.0031 (10)	0.0000 (9)	0.0048 (9)
O12	0.0537 (17)	0.0255 (12)	0.0259 (12)	0.0136 (11)	-0.0065 (11)	0.0019 (10)
O13	0.0235 (13)	0.0622 (18)	0.0481 (17)	-0.0158 (12)	-0.0045 (12)	0.0231 (14)
C1	0.0205 (15)	0.0281 (16)	0.0237 (16)	0.0030 (12)	-0.0023 (12)	0.0081 (13)

Experimenteller Teil

F11	0.0357 (11)	0.0467 (12)	0.0196 (9)	0.0145 (9)	-0.0044 (8)	0.0091 (8)
F12	0.0523 (14)	0.0286 (10)	0.0389 (12)	0.0160 (10)	-0.0129 (10)	0.0028 (9)
F13	0.0291 (11)	0.0692 (16)	0.0554 (15)	-0.0135 (11)	-0.0061 (10)	0.0440 (13)
O101	0.0207 (10)	0.0167 (10)	0.0173 (10)	0.0018 (8)	-0.0014 (8)	0.0029 (8)
N102	0.0197 (13)	0.0181 (12)	0.0182 (12)	0.0021 (10)	-0.0013 (10)	0.0025 (10)
N103	0.0137 (11)	0.0165 (11)	0.0151 (11)	-0.0010 (9)	0.0027 (9)	0.0038 (9)
C104	0.0150 (13)	0.0169 (13)	0.0147 (13)	0.0003 (10)	0.0000 (11)	0.0024 (11)
C105	0.0115 (13)	0.0174 (13)	0.0181 (14)	-0.0016 (10)	0.0020 (11)	0.0031 (11)
N106	0.0155 (12)	0.0161 (11)	0.0180 (12)	0.0012 (9)	0.0014 (9)	0.0058 (9)
C106	0.0240 (16)	0.0169 (14)	0.0214 (15)	0.0038 (12)	0.0010 (12)	0.0066 (11)
C107	0.0139 (13)	0.0200 (14)	0.0183 (14)	-0.0008 (11)	0.0023 (11)	0.0051 (11)
O107	0.0336 (13)	0.0179 (10)	0.0185 (11)	-0.0009 (9)	-0.0010 (9)	0.0051 (8)
C108	0.0197 (15)	0.0217 (14)	0.0163 (14)	0.0034 (12)	0.0014 (11)	0.0037 (11)
C109	0.0252 (16)	0.0257 (16)	0.0217 (16)	-0.0033 (13)	0.0039 (13)	0.0036 (12)
C110	0.0315 (18)	0.0390 (19)	0.0215 (16)	-0.0019 (15)	-0.0031 (14)	-0.0013 (14)
C111	0.0321 (18)	0.043 (2)	0.0161 (15)	0.0095 (15)	0.0016 (13)	0.0078 (14)
C112	0.0314 (18)	0.0339 (18)	0.0231 (16)	0.0030 (14)	0.0086 (14)	0.0130 (14)
C113	0.0233 (16)	0.0263 (16)	0.0212 (15)	-0.0025 (12)	0.0026 (12)	0.0066 (12)
C114	0.0140 (13)	0.0195 (14)	0.0158 (14)	-0.0013 (11)	-0.0024 (11)	0.0043 (11)
C115	0.0170 (14)	0.0202 (14)	0.0208 (15)	0.0015 (11)	0.0007 (12)	0.0008 (12)
C116	0.0205 (15)	0.0237 (15)	0.0155 (14)	-0.0004 (12)	0.0007 (11)	-0.0006 (11)
C117	0.0138 (14)	0.0201 (14)	0.0203 (15)	-0.0044 (11)	0.0000 (11)	0.0051 (11)
C118	0.0219 (15)	0.0208 (15)	0.0239 (16)	0.0058 (12)	0.0029 (12)	0.0050 (12)
C119	0.0195 (15)	0.0228 (15)	0.0183 (15)	0.0026 (12)	0.0043 (12)	0.0022 (12)
C120	0.0212 (15)	0.0233 (15)	0.0224 (15)	-0.0010 (12)	-0.0024 (12)	0.0058 (12)
S101	0.0207 (4)	0.0193 (3)	0.0178 (3)	-0.0021 (3)	0.0028 (3)	0.0010 (3)
O111	0.0247 (12)	0.0314 (12)	0.0233 (11)	-0.0032 (9)	0.0087 (9)	-0.0016 (9)
O112	0.0213 (12)	0.0534 (16)	0.0260 (12)	0.0027 (11)	-0.0007 (10)	0.0072 (11)
O113	0.0506 (16)	0.0215 (11)	0.0339 (14)	0.0007 (11)	0.0148 (12)	0.0066 (10)
C101	0.0255 (17)	0.0293 (17)	0.0284 (17)	-0.0022 (13)	0.0095 (14)	-0.0052 (14)
F111	0.0271 (10)	0.0499 (13)	0.0273 (10)	-0.0025 (9)	0.0107 (8)	-0.0116 (9)
F112	0.0665 (17)	0.0212 (10)	0.0605 (16)	-0.0117 (10)	0.0194 (13)	-0.0044 (10)
F113	0.0217 (11)	0.0779 (17)	0.0346 (12)	-0.0003 (11)	-0.0048 (9)	-0.0079 (11)

Tabelle 151: Geometrische Parameter (Å, °).

O1—C5	1.343 (3)	O101—C105	1.346 (3)
O1—N2	1.368 (3)	O101—N102	1.368 (3)
N2—N3	1.302 (3)	N102—N103	1.298 (3)
N3—C4	1.357 (4)	N103—C104	1.364 (4)
N3—C14	1.449 (4)	N103—C114	1.444 (4)
C4—C5	1.369 (4)	C104—C105	1.373 (4)
C4—H4	0.9500	C104—H104	0.9500
C5—N6	1.357 (4)	C105—N106	1.359 (4)
N6—C7	1.415 (4)	N106—C107	1.409 (4)
N6—C6	1.484 (4)	N106—C106	1.481 (4)
C6—H6A	0.9800	C106—H10A	0.9800
C6—H6B	0.9800	C106—H10B	0.9800

Experimenteller Teil

C6—H6C	0.9800	C106—H10C	0.9800
C7—O7	1.210 (4)	C107—O107	1.218 (4)
C7—C8	1.490 (4)	C107—C108	1.479 (4)
C8—C13	1.394 (5)	C108—C109	1.387 (4)
C8—C9	1.396 (4)	C108—C113	1.399 (4)
C9—C10	1.390 (5)	C109—C110	1.385 (5)
C9—H9	0.9500	C109—H109	0.9500
C10—C11	1.381 (6)	C110—C111	1.378 (5)
C10—H10	0.9500	C110—H110	0.9500
C11—C12	1.372 (5)	C111—C112	1.386 (5)
C11—H11	0.9500	C111—H111	0.9500
C12—C13	1.389 (5)	C112—C113	1.387 (5)
C12—H12	0.9500	C112—H112	0.9500
C13—H13	0.9500	C113—H113	0.9500
C14—C15	1.381 (4)	C114—C119	1.381 (4)
C14—C19	1.388 (4)	C114—C115	1.384 (4)
C15—C16	1.385 (4)	C115—C116	1.386 (4)
C15—H15	0.9500	C115—H115	0.9500
C16—C17	1.393 (4)	C116—C117	1.391 (4)
C16—H16	0.9500	C116—H116	0.9500
C17—C18	1.397 (5)	C117—C118	1.398 (4)
C17—C20	1.503 (4)	C117—C120	1.500 (4)
C18—C19	1.381 (5)	C118—C119	1.387 (4)
C18—H18	0.9500	C118—H118	0.9500
C19—H19	0.9500	C119—H119	0.9500
C20—H20A	0.9800	C120—H12A	0.9800
C20—H20B	0.9800	C120—H12B	0.9800
C20—H20C	0.9800	C120—H12C	0.9800
S1—O11	1.439 (2)	S101—O112	1.438 (3)
S1—O13	1.441 (3)	S101—O111	1.438 (2)
S1—O12	1.443 (3)	S101—O113	1.443 (2)
S1—C1	1.819 (3)	S101—C101	1.819 (3)
C1—F13	1.326 (4)	C101—F112	1.314 (4)
C1—F12	1.337 (4)	C101—F111	1.332 (4)
C1—F11	1.338 (4)	C101—F113	1.346 (4)
C5—O1—N2	109.6 (2)	C105—O101—N102	109.9 (2)
N3—N2—O1	104.4 (2)	N103—N102—O101	104.3 (2)
N2—N3—C4	114.0 (3)	N102—N103—C104	114.3 (2)
N2—N3—C14	117.9 (2)	N102—N103—C114	117.8 (2)
C4—N3—C14	128.1 (2)	C104—N103—C114	127.8 (2)
N3—C4—C5	103.7 (3)	N103—C104—C105	103.3 (2)
N3—C4—H4	128.1	N103—C104—H104	128.3
C5—C4—H4	128.1	C105—C104—H104	128.3
O1—C5—N6	115.9 (2)	O101—C105—N106	116.0 (2)
O1—C5—C4	108.2 (3)	O101—C105—C104	108.1 (2)
N6—C5—C4	135.9 (3)	N106—C105—C104	136.0 (3)

Experimenteller Teil

C5—N6—C7	117.5 (2)	C105—N106—C107	117.4 (2)
C5—N6—C6	117.6 (2)	C105—N106—C106	117.4 (2)
C7—N6—C6	123.7 (2)	C107—N106—C106	124.5 (2)
N6—C6—H6A	109.5	N106—C106—H10A	109.5
N6—C6—H6B	109.5	N106—C106—H10B	109.5
H6A—C6—H6B	109.5	H10A—C106—H10B	109.5
N6—C6—H6C	109.5	N106—C106—H10C	109.5
H6A—C6—H6C	109.5	H10A—C106—H10C	109.5
H6B—C6—H6C	109.5	H10B—C106—H10C	109.5
O7—C7—N6	119.3 (3)	O107—C107—N106	119.5 (3)
O7—C7—C8	122.8 (3)	O107—C107—C108	122.9 (3)
N6—C7—C8	117.8 (3)	N106—C107—C108	117.7 (2)
C13—C8—C9	119.4 (3)	C109—C108—C113	119.7 (3)
C13—C8—C7	117.4 (3)	C109—C108—C107	117.8 (3)
C9—C8—C7	122.9 (3)	C113—C108—C107	122.5 (3)
C10—C9—C8	119.6 (3)	C110—C109—C108	120.0 (3)
C10—C9—H9	120.2	C110—C109—H109	120.0
C8—C9—H9	120.2	C108—C109—H109	120.0
C11—C10—C9	120.2 (3)	C111—C110—C109	120.3 (3)
C11—C10—H10	119.9	C111—C110—H110	119.8
C9—C10—H10	119.9	C109—C110—H110	119.8
C12—C11—C10	120.7 (3)	C110—C111—C112	120.2 (3)
C12—C11—H11	119.7	C110—C111—H111	119.9
C10—C11—H11	119.7	C112—C111—H111	119.9
C11—C12—C13	119.8 (3)	C111—C112—C113	120.0 (3)
C11—C12—H12	120.1	C111—C112—H112	120.0
C13—C12—H12	120.1	C113—C112—H112	120.0
C12—C13—C8	120.3 (3)	C112—C113—C108	119.7 (3)
C12—C13—H13	119.9	C112—C113—H113	120.1
C8—C13—H13	119.9	C108—C113—H113	120.1
C15—C14—C19	122.1 (3)	C119—C114—C115	122.4 (3)
C15—C14—N3	118.7 (3)	C119—C114—N103	118.6 (3)
C19—C14—N3	119.2 (3)	C115—C114—N103	119.0 (3)
C14—C15—C16	118.3 (3)	C114—C115—C116	118.4 (3)
C14—C15—H15	120.8	C114—C115—H115	120.8
C16—C15—H15	120.8	C116—C115—H115	120.8
C15—C16—C17	121.5 (3)	C115—C116—C117	121.4 (3)
C15—C16—H16	119.3	C115—C116—H116	119.3
C17—C16—H16	119.3	C117—C116—H116	119.3
C16—C17—C18	118.2 (3)	C116—C117—C118	117.9 (3)
C16—C17—C20	120.3 (3)	C116—C117—C120	121.4 (3)
C18—C17—C20	121.5 (3)	C118—C117—C120	120.7 (3)
C19—C18—C17	121.5 (3)	C119—C118—C117	122.0 (3)
C19—C18—H18	119.3	C119—C118—H118	119.0
C17—C18—H18	119.3	C117—C118—H118	119.0
C18—C19—C14	118.3 (3)	C114—C119—C118	117.8 (3)
C18—C19—H19	120.9	C114—C119—H119	121.1

Experimenteller Teil

C14—C19—H19	120.9	C118—C119—H119	121.1
C17—C20—H20A	109.5	C117—C120—H12A	109.5
C17—C20—H20B	109.5	C117—C120—H12B	109.5
H20A—C20—H20B	109.5	H12A—C120—H12B	109.5
C17—C20—H20C	109.5	C117—C120—H12C	109.5
H20A—C20—H20C	109.5	H12A—C120—H12C	109.5
H20B—C20—H20C	109.5	H12B—C120—H12C	109.5
O11—S1—O13	116.26 (16)	O112—S101—O111	114.95 (15)
O11—S1—O12	115.27 (15)	O112—S101—O113	114.95 (17)
O13—S1—O12	114.49 (18)	O111—S101—O113	115.60 (15)
O11—S1—C1	102.63 (15)	O112—S101—C101	102.99 (16)
O13—S1—C1	103.35 (16)	O111—S101—C101	103.28 (15)
O12—S1—C1	101.98 (15)	O113—S101—C101	102.42 (16)
F13—C1—F12	107.2 (3)	F112—C101—F111	108.6 (3)
F13—C1—F11	107.9 (3)	F112—C101—F113	106.9 (3)
F12—C1—F11	107.5 (3)	F111—C101—F113	107.0 (3)
F13—C1—S1	111.5 (2)	F112—C101—S101	112.3 (3)
F12—C1—S1	111.1 (2)	F111—C101—S101	111.2 (2)
F11—C1—S1	111.5 (2)	F113—C101—S101	110.6 (2)
C5—O1—N2—N3	1.5 (3)	C105—O101—N102—N103	0.9 (3)
O1—N2—N3—C4	-0.8 (3)	O101—N102—N103—C104	-1.3 (3)
O1—N2—N3—C14	-178.9 (2)	O101—N102—N103—C114	176.6 (2)
N2—N3—C4—C5	-0.1 (3)	N102—N103—C104—C105	1.1 (3)
C14—N3—C4—C5	177.7 (3)	C114—N103—C104—C105	-176.4 (3)
N2—O1—C5—N6	177.7 (2)	N102—O101—C105—N106	-179.1 (2)
N2—O1—C5—C4	-1.7 (3)	N102—O101—C105—C104	-0.2 (3)
N3—C4—C5—O1	1.1 (3)	N103—C104—C105—O101	-0.5 (3)
N3—C4—C5—N6	-178.1 (3)	N103—C104—C105—N106	178.1 (3)
O1—C5—N6—C7	171.3 (2)	O101—C105—N106—C107	-177.8 (2)
C4—C5—N6—C7	-9.5 (5)	C104—C105—N106—C107	3.6 (5)
O1—C5—N6—C6	3.6 (4)	O101—C105—N106—C106	-7.0 (4)
C4—C5—N6—C6	-177.3 (3)	C104—C105—N106—C106	174.5 (3)
C5—N6—C7—O7	-11.0 (4)	C105—N106—C107—O107	7.4 (4)
C6—N6—C7—O7	155.9 (3)	C106—N106—C107—O107	-162.8 (3)
C5—N6—C7—C8	165.8 (3)	C105—N106—C107—C108	-172.6 (3)
C6—N6—C7—C8	-27.2 (4)	C106—N106—C107—C108	17.3 (4)
O7—C7—C8—C13	-34.1 (4)	O107—C107—C108—C109	43.6 (4)
N6—C7—C8—C13	149.1 (3)	N106—C107—C108—C109	-136.4 (3)
O7—C7—C8—C9	139.4 (3)	O107—C107—C108—C113	-134.0 (3)
N6—C7—C8—C9	-37.4 (4)	N106—C107—C108—C113	46.0 (4)
C13—C8—C9—C10	-1.2 (5)	C113—C108—C109—C110	-2.1 (5)
C7—C8—C9—C10	-174.6 (3)	C107—C108—C109—C110	-179.7 (3)
C8—C9—C10—C11	0.0 (5)	C108—C109—C110—C111	1.7 (5)
C9—C10—C11—C12	1.0 (5)	C109—C110—C111—C112	0.1 (5)
C10—C11—C12—C13	-0.6 (5)	C110—C111—C112—C113	-1.4 (5)
C11—C12—C13—C8	-0.6 (5)	C111—C112—C113—C108	1.0 (5)

Experimenteller Teil

C9—C8—C13—C12	1.5 (5)	C109—C108—C113—C112	0.7 (5)
C7—C8—C13—C12	175.3 (3)	C107—C108—C113—C112	178.3 (3)
N2—N3—C14—C15	156.4 (3)	N102—N103—C114—C119	-150.8 (3)
C4—N3—C14—C15	-21.4 (4)	C104—N103—C114—C119	26.7 (4)
N2—N3—C14—C19	-21.3 (4)	N102—N103—C114—C115	28.0 (4)
C4—N3—C14—C19	160.9 (3)	C104—N103—C114—C115	-154.5 (3)
C19—C14—C15—C16	1.8 (4)	C119—C114—C115—C116	0.2 (5)
N3—C14—C15—C16	-175.9 (3)	N103—C114—C115—C116	-178.6 (3)
C14—C15—C16—C17	2.0 (4)	C114—C115—C116—C117	-0.9 (5)
C15—C16—C17—C18	-4.1 (4)	C115—C116—C117—C118	0.9 (4)
C15—C16—C17—C20	177.2 (3)	C115—C116—C117—C120	-178.0 (3)
C16—C17—C18—C19	2.6 (4)	C116—C117—C118—C119	-0.4 (5)
C20—C17—C18—C19	-178.7 (3)	C120—C117—C118—C119	178.6 (3)
C17—C18—C19—C14	0.9 (5)	C115—C114—C119—C118	0.3 (5)
C15—C14—C19—C18	-3.2 (4)	N103—C114—C119—C118	179.2 (3)
N3—C14—C19—C18	174.5 (3)	C117—C118—C119—C114	-0.3 (5)
O11—S1—C1—F13	-58.2 (3)	O112—S101—C101—F112	65.7 (3)
O13—S1—C1—F13	-179.5 (3)	O111—S101—C101—F112	-54.2 (3)
O12—S1—C1—F13	61.4 (3)	O113—S101—C101—F112	-174.7 (3)
O11—S1—C1—F12	61.3 (3)	O112—S101—C101—F111	-56.2 (3)
O13—S1—C1—F12	-60.0 (3)	O111—S101—C101—F111	-176.2 (3)
O12—S1—C1—F12	-179.1 (2)	O113—S101—C101—F111	63.4 (3)
O11—S1—C1—F11	-178.8 (2)	O112—S101—C101—F113	-175.0 (2)
O13—S1—C1—F11	59.9 (3)	O111—S101—C101—F113	65.1 (3)
O12—S1—C1—F11	-59.2 (3)	O113—S101—C101—F113	-55.4 (3)

Tabelle 152: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C4—H4 \cdots O113 ⁱ	0.95	2.27	3.193 (4)	165
C6—H6C \cdots O12 ⁱⁱ	0.98	2.54	3.336 (4)	138
C6—H6C \cdots O107 ⁱⁱⁱ	0.98	2.60	3.124 (4)	113
C15—H15 \cdots S101 ⁱ	0.95	3.00	3.706 (3)	133
C15—H15 \cdots O113 ⁱ	0.95	2.46	3.309 (4)	148
C104—H104 \cdots O12 ^{iv}	0.95	2.38	3.243 (4)	151
C106—H10A \cdots O113 ⁱ	0.98	2.62	3.381 (4)	135

Symmetry codes: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $x+1, y-1, z$.

4.8.20 1,3-Di-(*p*-Methylphenyl)-5-(2-(*o*-methoxyphenyl)-hydrazono)-imidazolidin-2,4-dion (**120**)

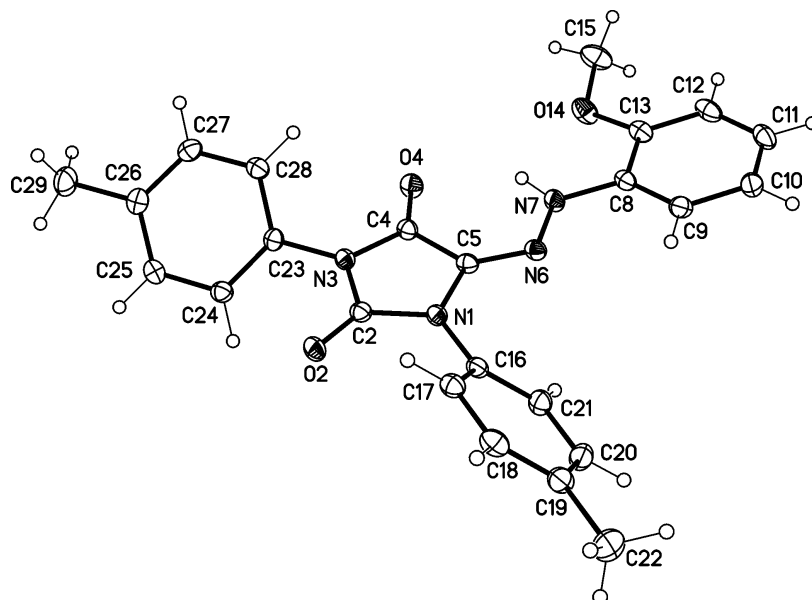


Tabelle 153: Kristalldaten.

$C_{24}H_{22}N_4O_3$	$Z = 2$
$M_r = 414.45$	$F(000) = 436$
Triclinic, $P-1$ (no.2)	$D_x = 1.347 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 7.7786$ (4) Å	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
$b = 12.1357$ (8) Å	Cell parameters from 9802 reflections
$c = 12.5091$ (8) Å	$\theta = 3.9\text{--}27.5^\circ$
$\alpha = 117.631$ (2)°	$\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 99.457$ (2)°	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 92.632$ (2)°	Blocks, yellow
$V = 1021.83$ (11) Å ³	$0.24 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}$

Tabelle 154: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	4695 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	4117 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: 10.4167 pixels mm ⁻¹	$R_{\text{int}} = 0.030$
rotation in ϕ and ω , 1°, shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.7^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -9 \rightarrow 10$
$T_{\text{min}} = 0.934$, $T_{\text{max}} = 0.993$	$k = -15 \rightarrow 15$
41247 measured reflections	$l = -16 \rightarrow 16$

Experimenteller Teil

Tabelle 155: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.101$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0499P)^2 + 0.4554P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
4695 reflections	$\Delta_{\max} = 0.40 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
287 parameters	$\Delta_{\min} = -0.29 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1 restraint	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014), $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\text{Fc}^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.025 (3)

Berechnungsdetails

Data collection: APEX3; cell refinement: APEX3; data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97; program(s) used to refine structure: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); molecular graphics: SHELXTL; software used to prepare material for publication: publCIF^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 7+1 runs, 1288 frames, 16 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 156: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	0.25554 (12)	0.42694 (9)	0.24709 (8)	0.0152 (2)
C2	0.22433 (14)	0.51193 (10)	0.36008 (10)	0.0153 (2)
O2	0.23622 (11)	0.49976 (8)	0.45186 (7)	0.01984 (19)
N3	0.17422 (12)	0.61746 (9)	0.34989 (8)	0.0153 (2)
C4	0.17545 (14)	0.60144 (10)	0.23258 (10)	0.0153 (2)
O4	0.13935 (11)	0.67457 (8)	0.19346 (7)	0.01962 (19)
C5	0.23210 (14)	0.47797 (10)	0.16562 (10)	0.0147 (2)
N6	0.26727 (12)	0.42396 (9)	0.05732 (8)	0.0156 (2)
N7	0.24359 (13)	0.48443 (9)	-0.00939 (8)	0.0167 (2)
H7	0.2093 (19)	0.5598 (12)	0.0227 (13)	0.020*
C8	0.29515 (14)	0.43474 (10)	-0.12245 (10)	0.0159 (2)
C9	0.37314 (15)	0.32588 (11)	-0.16901 (11)	0.0195 (2)
H9	0.3957	0.2824	-0.1227	0.023*
C10	0.41822 (16)	0.28075 (12)	-0.28387 (11)	0.0235 (3)
H10	0.4709	0.2060	-0.3160	0.028*
C11	0.38687 (16)	0.34387 (12)	-0.35134 (11)	0.0247 (3)
H11	0.4161	0.3115	-0.4302	0.030*
C12	0.31251 (15)	0.45487 (12)	-0.30413 (11)	0.0225 (3)
H12	0.2932	0.4992	-0.3498	0.027*
C13	0.26693 (14)	0.50012 (11)	-0.19006 (10)	0.0180 (2)

Experimenteller Teil

O14	0.18957 (12)	0.60668 (9)	-0.13453 (8)	0.0246 (2)
C15	0.18354 (18)	0.68693 (14)	-0.18957 (14)	0.0299 (3)
H15A	0.3034	0.7140	-0.1911	0.045*
H15B	0.1294	0.7607	-0.1413	0.045*
H15C	0.1137	0.6412	-0.2741	0.045*
C16	0.30110 (14)	0.30530 (10)	0.21948 (10)	0.0153 (2)
C17	0.41849 (15)	0.28934 (11)	0.30631 (10)	0.0181 (2)
H17	0.4712	0.3596	0.3836	0.022*
C18	0.45798 (15)	0.16958 (12)	0.27895 (11)	0.0210 (2)
H18	0.5376	0.1590	0.3387	0.025*
C19	0.38382 (16)	0.06496 (11)	0.16631 (11)	0.0215 (2)
C20	0.26790 (17)	0.08365 (11)	0.08021 (11)	0.0225 (3)
H20	0.2167	0.0137	0.0024	0.027*
C21	0.22574 (16)	0.20228 (11)	0.10582 (10)	0.0194 (2)
H21	0.1461	0.2130	0.0462	0.023*
C22	0.42841 (19)	-0.06418 (12)	0.13823 (13)	0.0307 (3)
H22A	0.5241	-0.0571	0.2037	0.046*
H22B	0.4656	-0.1031	0.0591	0.046*
H22C	0.3245	-0.1162	0.1337	0.046*
C23	0.13750 (14)	0.72769 (10)	0.45090 (10)	0.0153 (2)
C24	0.03845 (15)	0.71638 (11)	0.52920 (10)	0.0175 (2)
H24	-0.0067	0.6358	0.5154	0.021*
C25	0.00627 (15)	0.82416 (11)	0.62773 (10)	0.0188 (2)
H25	-0.0600	0.8163	0.6818	0.023*
C26	0.06891 (15)	0.94364 (11)	0.64913 (10)	0.0190 (2)
C27	0.16512 (15)	0.95264 (11)	0.56792 (11)	0.0195 (2)
H27	0.2070	1.0332	0.5800	0.023*
C28	0.20087 (15)	0.84594 (11)	0.46969 (10)	0.0180 (2)
H28	0.2679	0.8536	0.4159	0.022*
C29	0.03276 (19)	1.05949 (12)	0.75655 (12)	0.0284 (3)
H29A	0.1419	1.1006	0.8189	0.043*
H29B	-0.0551	1.0357	0.7927	0.043*
H29C	-0.0120	1.1175	0.7279	0.043*

Tabelle 157: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0199 (5)	0.0152 (4)	0.0121 (4)	0.0022 (3)	0.0029 (3)	0.0081 (4)
C2	0.0154 (5)	0.0159 (5)	0.0143 (5)	-0.0003 (4)	0.0016 (4)	0.0076 (4)
O2	0.0279 (4)	0.0207 (4)	0.0141 (4)	0.0038 (3)	0.0050 (3)	0.0107 (3)
N3	0.0184 (5)	0.0158 (4)	0.0127 (4)	0.0021 (3)	0.0030 (3)	0.0076 (4)
C4	0.0150 (5)	0.0175 (5)	0.0135 (5)	0.0007 (4)	0.0017 (4)	0.0080 (4)
O4	0.0245 (4)	0.0207 (4)	0.0176 (4)	0.0065 (3)	0.0038 (3)	0.0122 (3)
C5	0.0150 (5)	0.0166 (5)	0.0140 (5)	0.0005 (4)	0.0008 (4)	0.0094 (4)
N6	0.0168 (4)	0.0177 (4)	0.0131 (4)	0.0003 (3)	0.0012 (3)	0.0090 (4)
N7	0.0222 (5)	0.0182 (5)	0.0132 (4)	0.0045 (4)	0.0044 (4)	0.0099 (4)
C8	0.0139 (5)	0.0208 (5)	0.0122 (5)	-0.0022 (4)	0.0005 (4)	0.0084 (4)
C9	0.0205 (6)	0.0195 (5)	0.0184 (5)	-0.0006 (4)	0.0041 (4)	0.0093 (4)

Experimenteller Teil

C10	0.0222 (6)	0.0218 (6)	0.0211 (6)	-0.0012 (5)	0.0079 (5)	0.0050 (5)
C11	0.0216 (6)	0.0329 (7)	0.0139 (5)	-0.0062 (5)	0.0041 (4)	0.0071 (5)
C12	0.0182 (6)	0.0345 (7)	0.0168 (5)	-0.0044 (5)	-0.0004 (4)	0.0158 (5)
C13	0.0136 (5)	0.0245 (6)	0.0170 (5)	-0.0001 (4)	0.0006 (4)	0.0119 (5)
O14	0.0272 (5)	0.0322 (5)	0.0273 (5)	0.0113 (4)	0.0102 (4)	0.0227 (4)
C15	0.0283 (7)	0.0378 (7)	0.0403 (8)	0.0087 (6)	0.0099 (6)	0.0311 (7)
C16	0.0169 (5)	0.0162 (5)	0.0161 (5)	0.0027 (4)	0.0054 (4)	0.0096 (4)
C17	0.0173 (5)	0.0208 (5)	0.0173 (5)	0.0012 (4)	0.0026 (4)	0.0105 (4)
C18	0.0196 (6)	0.0269 (6)	0.0233 (6)	0.0066 (5)	0.0050 (4)	0.0172 (5)
C19	0.0241 (6)	0.0211 (6)	0.0255 (6)	0.0084 (5)	0.0108 (5)	0.0139 (5)
C20	0.0295 (6)	0.0179 (5)	0.0182 (5)	0.0045 (5)	0.0051 (5)	0.0069 (5)
C21	0.0229 (6)	0.0200 (6)	0.0161 (5)	0.0045 (4)	0.0032 (4)	0.0095 (5)
C22	0.0368 (7)	0.0242 (6)	0.0365 (7)	0.0142 (5)	0.0118 (6)	0.0168 (6)
C23	0.0154 (5)	0.0164 (5)	0.0128 (5)	0.0024 (4)	0.0008 (4)	0.0066 (4)
C24	0.0179 (5)	0.0180 (5)	0.0171 (5)	0.0006 (4)	0.0023 (4)	0.0093 (4)
C25	0.0188 (5)	0.0226 (6)	0.0169 (5)	0.0045 (4)	0.0051 (4)	0.0105 (5)
C26	0.0191 (5)	0.0197 (5)	0.0169 (5)	0.0061 (4)	0.0013 (4)	0.0080 (4)
C27	0.0208 (6)	0.0162 (5)	0.0206 (5)	0.0014 (4)	0.0013 (4)	0.0090 (4)
C28	0.0177 (5)	0.0201 (5)	0.0180 (5)	0.0015 (4)	0.0040 (4)	0.0107 (4)
C29	0.0377 (7)	0.0218 (6)	0.0244 (6)	0.0098 (5)	0.0112 (5)	0.0079 (5)

Tabelle 158: Geometrische Parameter (Å, °).

N1—C2	1.3798 (14)	C16—C17	1.3917 (15)
N1—C5	1.4106 (13)	C16—C21	1.3921 (16)
N1—C16	1.4281 (14)	C17—C18	1.3921 (16)
C2—O2	1.2133 (13)	C17—H17	0.9500
C2—N3	1.4104 (14)	C18—C19	1.3916 (17)
N3—C4	1.3898 (14)	C18—H18	0.9500
N3—C23	1.4329 (14)	C19—C20	1.3967 (17)
C4—O4	1.2192 (14)	C19—C22	1.5098 (16)
C4—C5	1.4693 (15)	C20—C21	1.3902 (16)
C5—N6	1.2863 (14)	C20—H20	0.9500
N6—N7	1.3411 (13)	C21—H21	0.9500
N7—C8	1.3937 (14)	C22—H22A	0.9800
N7—H7	0.886 (12)	C22—H22B	0.9800
C8—C9	1.3888 (16)	C22—H22C	0.9800
C8—C13	1.4036 (15)	C23—C24	1.3909 (16)
C9—C10	1.3931 (16)	C23—C28	1.3935 (16)
C9—H9	0.9500	C24—C25	1.3888 (16)
C10—C11	1.3812 (18)	C24—H24	0.9500
C10—H10	0.9500	C25—C26	1.3943 (16)
C11—C12	1.3942 (19)	C25—H25	0.9500
C11—H11	0.9500	C26—C27	1.3961 (17)
C12—C13	1.3859 (16)	C26—C29	1.5065 (16)
C12—H12	0.9500	C27—C28	1.3905 (16)
C13—O14	1.3758 (15)	C27—H27	0.9500
O14—C15	1.4284 (14)	C28—H28	0.9500

Experimenteller Teil

C15—H15A	0.9800	C29—H29A	0.9800
C15—H15B	0.9800	C29—H29B	0.9800
C15—H15C	0.9800	C29—H29C	0.9800
C2—N1—C5	109.78 (9)	C21—C16—N1	119.72 (10)
C2—N1—C16	123.69 (9)	C16—C17—C18	119.43 (11)
C5—N1—C16	126.51 (9)	C16—C17—H17	120.3
O2—C2—N1	127.27 (10)	C18—C17—H17	120.3
O2—C2—N3	125.54 (10)	C19—C18—C17	121.67 (11)
N1—C2—N3	107.19 (9)	C19—C18—H18	119.2
C4—N3—C2	110.81 (9)	C17—C18—H18	119.2
C4—N3—C23	125.86 (9)	C18—C19—C20	117.80 (11)
C2—N3—C23	123.24 (9)	C18—C19—C22	120.91 (11)
O4—C4—N3	127.56 (10)	C20—C19—C22	121.29 (11)
O4—C4—C5	127.05 (10)	C21—C20—C19	121.52 (11)
N3—C4—C5	105.38 (9)	C21—C20—H20	119.2
N6—C5—N1	123.30 (10)	C19—C20—H20	119.2
N6—C5—C4	129.78 (10)	C20—C21—C16	119.53 (11)
N1—C5—C4	106.79 (9)	C20—C21—H21	120.2
C5—N6—N7	117.19 (9)	C16—C21—H21	120.2
N6—N7—C8	118.97 (9)	C19—C22—H22A	109.5
N6—N7—H7	120.1 (9)	C19—C22—H22B	109.5
C8—N7—H7	120.5 (9)	H22A—C22—H22B	109.5
C9—C8—N7	123.02 (10)	C19—C22—H22C	109.5
C9—C8—C13	119.66 (10)	H22A—C22—H22C	109.5
N7—C8—C13	117.31 (10)	H22B—C22—H22C	109.5
C8—C9—C10	119.69 (11)	C24—C23—C28	120.34 (10)
C8—C9—H9	120.2	C24—C23—N3	120.06 (10)
C10—C9—H9	120.2	C28—C23—N3	119.60 (10)
C11—C10—C9	120.49 (12)	C25—C24—C23	119.32 (10)
C11—C10—H10	119.8	C25—C24—H24	120.3
C9—C10—H10	119.8	C23—C24—H24	120.3
C10—C11—C12	120.28 (11)	C24—C25—C26	121.55 (11)
C10—C11—H11	119.9	C24—C25—H25	119.2
C12—C11—H11	119.9	C26—C25—H25	119.2
C13—C12—C11	119.52 (11)	C25—C26—C27	118.10 (10)
C13—C12—H12	120.2	C25—C26—C29	120.79 (11)
C11—C12—H12	120.2	C27—C26—C29	121.11 (11)
O14—C13—C12	125.23 (11)	C28—C27—C26	121.27 (11)
O14—C13—C8	114.43 (10)	C28—C27—H27	119.4
C12—C13—C8	120.33 (11)	C26—C27—H27	119.4
C13—O14—C15	116.46 (10)	C27—C28—C23	119.40 (10)
O14—C15—H15A	109.5	C27—C28—H28	120.3
O14—C15—H15B	109.5	C23—C28—H28	120.3
H15A—C15—H15B	109.5	C26—C29—H29A	109.5
O14—C15—H15C	109.5	C26—C29—H29B	109.5
H15A—C15—H15C	109.5	H29A—C29—H29B	109.5

Experimenteller Teil

H15B—C15—H15C	109.5	C26—C29—H29C	109.5
C17—C16—C21	120.05 (10)	H29A—C29—H29C	109.5
C17—C16—N1	120.23 (10)	H29B—C29—H29C	109.5
C5—N1—C2—O2	-178.31 (11)	N7—C8—C13—O14	-0.30 (15)
C16—N1—C2—O2	2.83 (18)	C9—C8—C13—C12	1.60 (16)
C5—N1—C2—N3	1.99 (12)	N7—C8—C13—C12	-178.97 (10)
C16—N1—C2—N3	-176.87 (9)	C12—C13—O14—C15	-11.01 (17)
O2—C2—N3—C4	179.49 (11)	C8—C13—O14—C15	170.39 (10)
N1—C2—N3—C4	-0.80 (12)	C2—N1—C16—C17	-40.90 (15)
O2—C2—N3—C23	2.71 (17)	C5—N1—C16—C17	140.44 (11)
N1—C2—N3—C23	-177.58 (9)	C2—N1—C16—C21	138.25 (11)
C2—N3—C4—O4	-179.86 (11)	C5—N1—C16—C21	-40.42 (16)
C23—N3—C4—O4	-3.18 (18)	C21—C16—C17—C18	-0.74 (17)
C2—N3—C4—C5	-0.64 (12)	N1—C16—C17—C18	178.41 (10)
C23—N3—C4—C5	176.04 (10)	C16—C17—C18—C19	0.42 (18)
C2—N1—C5—N6	173.77 (10)	C17—C18—C19—C20	0.27 (18)
C16—N1—C5—N6	-7.41 (17)	C17—C18—C19—C22	179.92 (11)
C2—N1—C5—C4	-2.38 (12)	C18—C19—C20—C21	-0.66 (18)
C16—N1—C5—C4	176.44 (10)	C22—C19—C20—C21	179.69 (12)
O4—C4—C5—N6	5.22 (19)	C19—C20—C21—C16	0.36 (19)
N3—C4—C5—N6	-174.00 (11)	C17—C16—C21—C20	0.36 (17)
O4—C4—C5—N1	-178.97 (11)	N1—C16—C21—C20	-178.79 (10)
N3—C4—C5—N1	1.81 (11)	C4—N3—C23—C24	140.74 (11)
N1—C5—N6—N7	-178.17 (9)	C2—N3—C23—C24	-42.97 (15)
C4—C5—N6—N7	-2.97 (17)	C4—N3—C23—C28	-38.95 (15)
C5—N6—N7—C8	174.25 (10)	C2—N3—C23—C28	137.34 (11)
N6—N7—C8—C9	-1.10 (16)	C28—C23—C24—C25	-1.26 (16)
N6—N7—C8—C13	179.49 (9)	N3—C23—C24—C25	179.06 (10)
N7—C8—C9—C10	178.85 (10)	C23—C24—C25—C26	0.89 (17)
C13—C8—C9—C10	-1.75 (17)	C24—C25—C26—C27	0.33 (17)
C8—C9—C10—C11	0.39 (17)	C24—C25—C26—C29	-179.97 (11)
C9—C10—C11—C12	1.15 (18)	C25—C26—C27—C28	-1.21 (17)
C10—C11—C12—C13	-1.30 (18)	C29—C26—C27—C28	179.08 (11)
C11—C12—C13—O14	-178.59 (11)	C26—C27—C28—C23	0.86 (17)
C11—C12—C13—C8	-0.07 (17)	C24—C23—C28—C27	0.40 (17)
C9—C8—C13—O14	-179.73 (10)	N3—C23—C28—C27	-179.91 (10)

Tabelle 159: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N7—H7 \cdots O4	0.89 (1)	2.12 (1)	2.7995 (13)	133 (1)
C12—H12 \cdots O2 ⁱ	0.95	2.45	3.3080 (14)	150
C24—H24 \cdots O2 ⁱⁱ	0.95	2.58	3.4248 (14)	148

Symmetry codes: (i) $x, y, z-1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

4.8.21 5-Carbonylbenzamid-3,4-dicyano-1-(*o*-methoxyphenyl)- 1*H*-pyrazol (**135**)

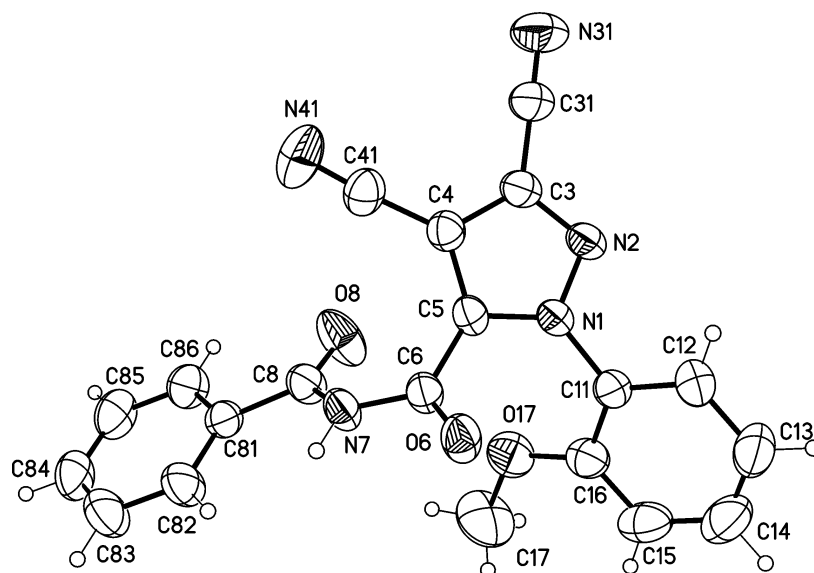


Tabelle 160: Kristalldaten.

$C_{20}H_{13}N_5O_3$	$F(000) = 768$
$M_r = 371.35$	$D_x = 1.357 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$ (<i>no.14</i>)	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$a = 10.3035 (7) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9935 reflections
$b = 9.7150 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 4.8\text{--}72.1^\circ$
$c = 18.6851 (12) \text{ \AA}$	$\mu = 0.79 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 103.597 (2)^\circ$	$T = 298 \text{ K}$
$V = 1817.9 (2) \text{ \AA}^3$	Blocks, colourless
$Z = 4$	$0.24 \times 0.20 \times 0.14 \text{ mm}$

Tabelle 161: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with PhotonII CPAD detector	3236 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.025$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4.9^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -12 \rightarrow 12$
$T_{\text{min}} = 0.800$, $T_{\text{max}} = 0.902$	$k = -11 \rightarrow 11$
17090 measured reflections	$l = -22 \rightarrow 23$
3551 independent reflections	

Tabelle 162: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.035$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

Experimenteller Teil

$wR(F^2) = 0.097$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0458P)^2 + 0.370P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.04$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
3551 reflections	$\Delta_{\max} = 0.21 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
258 parameters	$\Delta_{\min} = -0.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1 restraint	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014), $F_c^* = kFc[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: dual	Extinction coefficient: 0.0049 (6)

Berechnungsdetails

Data collection: APEX3; cell refinement: APEX3; data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXT; program(s) used to refine structure: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: publCIF^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 9+1 runs, 1395 frames, 6/12 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 163: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	0.71174 (9)	0.34740 (9)	0.42480 (5)	0.0385 (2)
C11	0.83096 (11)	0.26639 (11)	0.43499 (7)	0.0417 (3)
C12	0.94273 (12)	0.30861 (14)	0.48653 (8)	0.0553 (3)
H12	0.9386	0.3848	0.5160	0.066*
C13	1.06059 (14)	0.23689 (18)	0.49399 (10)	0.0710 (4)
H13	1.1367	0.2644	0.5285	0.085*
C14	1.06491 (15)	0.12439 (18)	0.44999 (11)	0.0728 (5)
H14	1.1445	0.0761	0.4552	0.087*
C15	0.95350 (16)	0.08178 (15)	0.39834 (9)	0.0639 (4)
H15	0.9584	0.0056	0.3690	0.077*
C16	0.83383 (13)	0.15267 (12)	0.39011 (7)	0.0478 (3)
O17	0.71755 (10)	0.12242 (10)	0.34162 (5)	0.0623 (3)
C17	0.7135 (2)	0.0075 (2)	0.29384 (11)	0.0916 (6)
H17A	0.7730	0.0234	0.2621	0.137*
H17B	0.6242	-0.0043	0.2646	0.137*
H17C	0.7407	-0.0739	0.3226	0.137*
N2	0.72287 (10)	0.48466 (9)	0.41757 (6)	0.0443 (2)
C3	0.59937 (12)	0.53159 (11)	0.40921 (7)	0.0432 (3)
C31	0.57370 (14)	0.67637 (13)	0.40318 (8)	0.0561 (3)
N31	0.55217 (16)	0.79050 (13)	0.40019 (11)	0.0863 (5)
C4	0.50753 (11)	0.42472 (11)	0.41003 (6)	0.0404 (3)
C41	0.36829 (12)	0.44087 (14)	0.40456 (7)	0.0497 (3)
N41	0.25830 (12)	0.46069 (17)	0.40141 (8)	0.0777 (4)
C5	0.58398 (10)	0.30663 (11)	0.41974 (6)	0.0371 (2)
C6	0.55288 (10)	0.16300 (11)	0.43860 (6)	0.0385 (2)

Experimenteller Teil

O6	0.62472 (8)	0.10823 (9)	0.49169 (5)	0.0493 (2)
N7	0.43906 (10)	0.10011 (10)	0.39992 (5)	0.0436 (2)
H7	0.4226 (14)	0.0244 (13)	0.4205 (8)	0.052*
C8	0.36678 (12)	0.12734 (12)	0.32826 (6)	0.0443 (3)
O8	0.39373 (12)	0.22415 (11)	0.29389 (5)	0.0730 (3)
C81	0.25550 (11)	0.03050 (11)	0.29755 (6)	0.0410 (3)
C82	0.23321 (14)	-0.09226 (13)	0.33056 (8)	0.0553 (3)
H82	0.2896	-0.1185	0.3750	0.066*
C83	0.12724 (16)	-0.17587 (16)	0.29754 (9)	0.0668 (4)
H83	0.1129	-0.2584	0.3197	0.080*
C84	0.04297 (13)	-0.13718 (16)	0.23192 (8)	0.0608 (4)
H84	-0.0286	-0.1931	0.2100	0.073*
C85	0.06471 (13)	-0.01663 (17)	0.19905 (8)	0.0606 (4)
H85	0.0078	0.0092	0.1547	0.073*
C86	0.17044 (13)	0.06706 (14)	0.23110 (7)	0.0526 (3)
H86	0.1848	0.1486	0.2080	0.063*

Tabelle 164: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0379 (5)	0.0309 (4)	0.0470 (5)	-0.0044 (3)	0.0108 (4)	-0.0023 (4)
C11	0.0377 (6)	0.0363 (6)	0.0525 (6)	-0.0018 (4)	0.0137 (5)	0.0023 (5)
C12	0.0437 (7)	0.0498 (7)	0.0690 (8)	-0.0081 (5)	0.0066 (6)	-0.0006 (6)
C13	0.0403 (7)	0.0741 (10)	0.0934 (12)	-0.0027 (6)	0.0051 (7)	0.0117 (9)
C14	0.0496 (8)	0.0732 (10)	0.1001 (12)	0.0168 (7)	0.0265 (8)	0.0208 (9)
C15	0.0710 (10)	0.0505 (7)	0.0793 (10)	0.0141 (6)	0.0360 (8)	0.0044 (7)
C16	0.0516 (7)	0.0419 (6)	0.0534 (7)	-0.0006 (5)	0.0192 (5)	-0.0003 (5)
O17	0.0662 (6)	0.0584 (6)	0.0610 (6)	-0.0025 (5)	0.0126 (5)	-0.0222 (4)
C17	0.1105 (15)	0.0843 (12)	0.0838 (12)	-0.0136 (11)	0.0303 (11)	-0.0461 (10)
N2	0.0456 (5)	0.0312 (5)	0.0581 (6)	-0.0054 (4)	0.0159 (4)	-0.0034 (4)
C3	0.0467 (6)	0.0345 (6)	0.0492 (6)	-0.0006 (5)	0.0127 (5)	-0.0017 (5)
C31	0.0536 (7)	0.0400 (7)	0.0771 (9)	0.0020 (5)	0.0200 (6)	-0.0008 (6)
N31	0.0866 (10)	0.0418 (7)	0.1350 (14)	0.0107 (6)	0.0353 (9)	0.0008 (7)
C4	0.0386 (6)	0.0407 (6)	0.0401 (5)	-0.0019 (4)	0.0058 (4)	0.0010 (4)
C41	0.0415 (7)	0.0568 (7)	0.0476 (6)	0.0016 (5)	0.0041 (5)	0.0075 (5)
N41	0.0436 (7)	0.1081 (11)	0.0775 (9)	0.0105 (7)	0.0065 (6)	0.0155 (8)
C5	0.0360 (5)	0.0371 (5)	0.0361 (5)	-0.0062 (4)	0.0046 (4)	-0.0008 (4)
C6	0.0358 (5)	0.0383 (6)	0.0390 (5)	-0.0048 (4)	0.0040 (4)	0.0033 (4)
O6	0.0422 (4)	0.0511 (5)	0.0480 (5)	-0.0084 (4)	-0.0027 (3)	0.0133 (4)
N7	0.0420 (5)	0.0371 (5)	0.0457 (5)	-0.0105 (4)	-0.0019 (4)	0.0087 (4)
C8	0.0467 (6)	0.0393 (6)	0.0421 (6)	-0.0042 (5)	0.0007 (5)	0.0031 (5)
O8	0.0905 (8)	0.0641 (6)	0.0507 (5)	-0.0327 (5)	-0.0108 (5)	0.0180 (5)
C81	0.0374 (6)	0.0397 (6)	0.0430 (6)	0.0012 (4)	0.0037 (4)	-0.0057 (4)
C82	0.0528 (7)	0.0449 (7)	0.0585 (7)	-0.0077 (5)	-0.0065 (6)	0.0011 (6)
C83	0.0640 (9)	0.0512 (8)	0.0778 (10)	-0.0173 (6)	0.0018 (7)	-0.0049 (7)
C84	0.0439 (7)	0.0680 (9)	0.0660 (8)	-0.0118 (6)	0.0038 (6)	-0.0251 (7)
C85	0.0459 (7)	0.0794 (10)	0.0487 (7)	0.0001 (6)	-0.0045 (5)	-0.0113 (7)
C86	0.0492 (7)	0.0581 (7)	0.0452 (6)	0.0004 (6)	0.0003 (5)	0.0002 (6)

Experimenteller Teil

Tabelle 165: Geometrische Parameter (Å, °).

N1—N2	1.3479 (13)	C4—C5	1.3793 (16)
N1—C5	1.3565 (13)	C4—C41	1.4228 (16)
N1—C11	1.4334 (14)	C41—N41	1.1374 (17)
C11—C12	1.3786 (17)	C5—C6	1.4923 (15)
C11—C16	1.3915 (17)	C6—O6	1.2124 (13)
C12—C13	1.378 (2)	C6—N7	1.3684 (14)
C12—H12	0.9300	N7—C8	1.3959 (15)
C13—C14	1.375 (3)	N7—H7	0.865 (12)
C13—H13	0.9300	C8—O8	1.2075 (15)
C14—C15	1.378 (2)	C8—C81	1.4899 (15)
C14—H14	0.9300	C81—C82	1.3864 (17)
C15—C16	1.3889 (19)	C81—C86	1.3872 (16)
C15—H15	0.9300	C82—C83	1.3841 (18)
C16—O17	1.3536 (16)	C82—H82	0.9300
O17—C17	1.4238 (17)	C83—C84	1.378 (2)
C17—H17A	0.9600	C83—H83	0.9300
C17—H17B	0.9600	C84—C85	1.365 (2)
C17—H17C	0.9600	C84—H84	0.9300
N2—C3	1.3258 (15)	C85—C86	1.3783 (19)
C3—C4	1.4073 (16)	C85—H85	0.9300
C3—C31	1.4307 (17)	C86—H86	0.9300
C31—N31	1.1296 (18)		
N2—N1—C5	112.70 (9)	C5—C4—C41	129.51 (11)
N2—N1—C11	117.78 (9)	C3—C4—C41	125.95 (11)
C5—N1—C11	129.51 (9)	N41—C41—C4	176.41 (16)
C12—C11—C16	121.64 (11)	N1—C5—C4	106.32 (9)
C12—C11—N1	118.59 (11)	N1—C5—C6	121.02 (9)
C16—C11—N1	119.66 (10)	C4—C5—C6	131.39 (10)
C13—C12—C11	119.45 (14)	O6—C6—N7	121.25 (10)
C13—C12—H12	120.3	O6—C6—C5	118.68 (9)
C11—C12—H12	120.3	N7—C6—C5	119.85 (9)
C14—C13—C12	119.55 (15)	C6—N7—C8	128.29 (10)
C14—C13—H13	120.2	C6—N7—H7	112.2 (9)
C12—C13—H13	120.2	C8—N7—H7	118.1 (10)
C13—C14—C15	121.25 (14)	O8—C8—N7	121.35 (11)
C13—C14—H14	119.4	O8—C8—C81	122.64 (11)
C15—C14—H14	119.4	N7—C8—C81	116.01 (10)
C14—C15—C16	120.01 (14)	C82—C81—C86	118.86 (11)
C14—C15—H15	120.0	C82—C81—C8	124.38 (10)
C16—C15—H15	120.0	C86—C81—C8	116.75 (11)
O17—C16—C15	126.12 (12)	C83—C82—C81	120.15 (13)
O17—C16—C11	115.78 (11)	C83—C82—H82	119.9
C15—C16—C11	118.10 (13)	C81—C82—H82	119.9
C16—O17—C17	118.72 (13)	C84—C83—C82	120.18 (14)
O17—C17—H17A	109.5	C84—C83—H83	119.9

Experimenteller Teil

O17—C17—H17B	109.5	C82—C83—H83	119.9
H17A—C17—H17B	109.5	C85—C84—C83	119.91 (12)
O17—C17—H17C	109.5	C85—C84—H84	120.0
H17A—C17—H17C	109.5	C83—C84—H84	120.0
H17B—C17—H17C	109.5	C84—C85—C86	120.47 (13)
C3—N2—N1	104.48 (9)	C84—C85—H85	119.8
N2—C3—C4	111.98 (10)	C86—C85—H85	119.8
N2—C3—C31	120.12 (11)	C85—C86—C81	120.42 (13)
C4—C3—C31	127.86 (11)	C85—C86—H86	119.8
N31—C31—C3	178.06 (17)	C81—C86—H86	119.8
C5—C4—C3	104.50 (10)		
N2—N1—C11—C12	47.58 (15)	N2—N1—C5—C6	-169.70 (9)
C5—N1—C11—C12	-133.77 (13)	C11—N1—C5—C6	11.59 (17)
N2—N1—C11—C16	-128.64 (11)	C3—C4—C5—N1	0.64 (12)
C5—N1—C11—C16	50.01 (17)	C41—C4—C5—N1	-177.23 (11)
C16—C11—C12—C13	0.1 (2)	C3—C4—C5—C6	167.49 (11)
N1—C11—C12—C13	-176.06 (12)	C41—C4—C5—C6	-10.4 (2)
C11—C12—C13—C14	0.0 (2)	N1—C5—C6—O6	40.48 (16)
C12—C13—C14—C15	0.1 (3)	C4—C5—C6—O6	-124.77 (13)
C13—C14—C15—C16	-0.2 (2)	N1—C5—C6—N7	-144.86 (11)
C14—C15—C16—O17	179.75 (14)	C4—C5—C6—N7	49.89 (17)
C14—C15—C16—C11	0.2 (2)	O6—C6—N7—C8	-160.37 (12)
C12—C11—C16—O17	-179.76 (12)	C5—C6—N7—C8	25.11 (18)
N1—C11—C16—O17	-3.66 (16)	C6—N7—C8—O8	-7.2 (2)
C12—C11—C16—C15	-0.16 (19)	C6—N7—C8—C81	172.96 (11)
N1—C11—C16—C15	175.94 (11)	O8—C8—C81—C82	170.27 (14)
C15—C16—O17—C17	0.2 (2)	N7—C8—C81—C82	-9.88 (18)
C11—C16—O17—C17	179.81 (14)	O8—C8—C81—C86	-9.13 (19)
C5—N1—N2—C3	1.22 (13)	N7—C8—C81—C86	170.72 (11)
C11—N1—N2—C3	-179.91 (10)	C86—C81—C82—C83	-0.3 (2)
N1—N2—C3—C4	-0.77 (13)	C8—C81—C82—C83	-179.70 (13)
N1—N2—C3—C31	177.17 (11)	C81—C82—C83—C84	-0.4 (2)
N2—C3—C4—C5	0.09 (13)	C82—C83—C84—C85	0.6 (2)
C31—C3—C4—C5	-177.66 (13)	C83—C84—C85—C86	-0.1 (2)
N2—C3—C4—C41	178.05 (11)	C84—C85—C86—C81	-0.6 (2)
C31—C3—C4—C41	0.3 (2)	C82—C81—C86—C85	0.78 (19)
N2—N1—C5—C4	-1.19 (12)	C8—C81—C86—C85	-179.79 (12)
C11—N1—C5—C4	-179.89 (11)		

Tabelle 166: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N7—H7 \cdots O6 ⁱ	0.87 (1)	2.23 (1)	3.0423 (13)	157 (1)

Symmetry code: (i) -x+1, -y, -z+1.

4.8.22 5-Carbonylbenzamid-1-cyclohexyl-3,4-dicyano-1*H*-pyrazol (**137**)

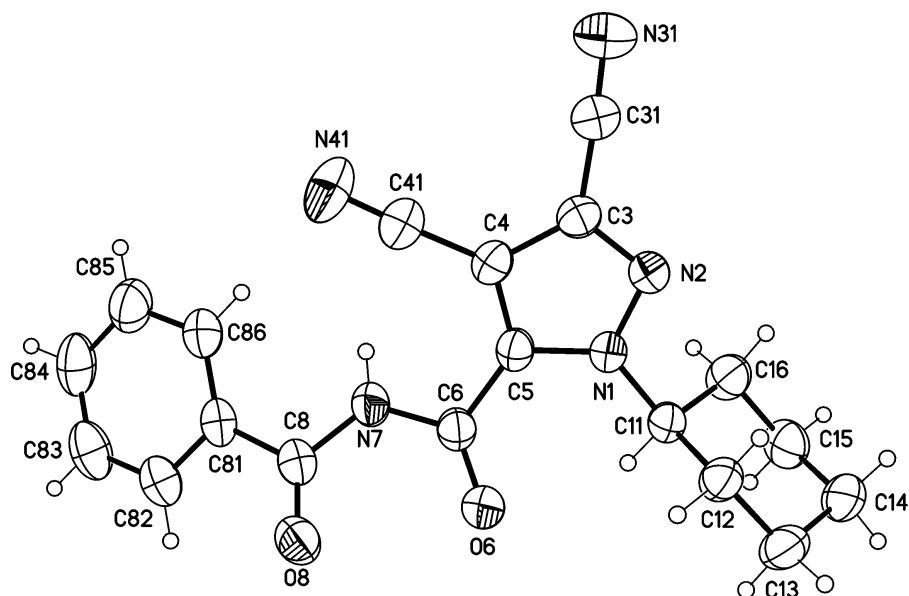


Tabelle 167: Kristalldaten.

$C_{19}H_{17}N_5O_2$	$D_x = 1.327 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 347.38$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$	Cell parameters from 9981 reflections
$a = 5.7589 (1) \text{ \AA}$	$\theta = 4.2\text{--}72.1^\circ$
$b = 11.4850 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 0.74 \text{ mm}^{-1}$
$c = 26.2823 (5) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$V = 1738.34 (5) \text{ \AA}^3$	Plates, colourless
$Z = 4$	$0.22 \times 0.10 \times 0.04 \text{ mm}$
$F(000) = 728$	

Tabelle 168: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with PhotonII CPAD detector	3221 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.027$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.1^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4.2^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -7 \rightarrow 7$
$T_{\text{min}} = 0.859$, $T_{\text{max}} = 0.971$	$k = -14 \rightarrow 14$
18047 measured reflections	$l = -32 \rightarrow 32$
3425 independent reflections	

Tabelle 169: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained

Experimenteller Teil

	refinement
$wR(F^2) = 0.082$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0424P)^2 + 0.2048P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.06$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
3425 reflections	$\Delta_{\max} = 0.11 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
238 parameters	$\Delta_{\min} = -0.17 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1 restraint	Absolute structure: Flack x determined using 1301 quotients [(I+)-(I-)]/[(I+)+(I-)] (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
Primary atom site location: dual	Absolute structure parameter: -0.02 (10)

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: *publCIF*^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 8+1 runs, 1498 frames, 8/16 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 170: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	0.6622 (3)	0.35381 (13)	0.79795 (5)	0.0369 (3)
C11	0.5715 (3)	0.28741 (16)	0.84202 (6)	0.0388 (4)
H11	0.4788	0.2221	0.8292	0.047*
C12	0.4166 (3)	0.36409 (19)	0.87452 (7)	0.0451 (4)
H12A	0.2833	0.3891	0.8548	0.054*
H12B	0.5017	0.4328	0.8851	0.054*
C13	0.3347 (4)	0.2971 (2)	0.92131 (9)	0.0591 (6)
H13A	0.2442	0.3485	0.9429	0.071*
H13B	0.2349	0.2336	0.9107	0.071*
C14	0.5369 (4)	0.2485 (2)	0.95161 (8)	0.0581 (6)
H14A	0.6293	0.3122	0.9650	0.070*
H14B	0.4782	0.2038	0.9802	0.070*
C15	0.6872 (4)	0.1717 (2)	0.91869 (8)	0.0555 (6)
H15A	0.5983	0.1046	0.9076	0.067*
H15B	0.8185	0.1439	0.9384	0.067*
C16	0.7743 (4)	0.2388 (2)	0.87242 (8)	0.0498 (5)
H16A	0.8736	0.3022	0.8835	0.060*
H16B	0.8656	0.1875	0.8510	0.060*
N2	0.8420 (3)	0.42593 (14)	0.80602 (6)	0.0413 (4)
C3	0.8971 (3)	0.46702 (16)	0.76038 (7)	0.0389 (4)
C31	1.1002 (3)	0.53736 (17)	0.75361 (8)	0.0449 (4)
N31	1.2692 (3)	0.58592 (17)	0.74610 (8)	0.0611 (5)
C4	0.7524 (3)	0.42161 (15)	0.72249 (7)	0.0382 (4)
C41	0.7610 (4)	0.44972 (18)	0.66976 (8)	0.0486 (5)

Experimenteller Teil

N41	0.7725 (5)	0.4744 (2)	0.62795 (7)	0.0741 (6)
C5	0.6020 (3)	0.34769 (15)	0.74809 (6)	0.0361 (4)
C6	0.3987 (3)	0.28019 (16)	0.72956 (7)	0.0386 (4)
O6	0.2325 (2)	0.26036 (13)	0.75595 (5)	0.0502 (3)
N7	0.4180 (3)	0.24647 (16)	0.67892 (6)	0.0448 (4)
H7	0.557 (3)	0.240 (2)	0.6673 (9)	0.054*
C8	0.2336 (3)	0.21152 (17)	0.64812 (7)	0.0421 (4)
O8	0.0335 (3)	0.21782 (16)	0.66194 (6)	0.0571 (4)
C81	0.2998 (4)	0.16770 (16)	0.59656 (7)	0.0426 (4)
C82	0.1368 (4)	0.09792 (19)	0.57183 (8)	0.0537 (5)
H82	-0.0032	0.0801	0.5877	0.064*
C83	0.1838 (5)	0.0554 (2)	0.52387 (10)	0.0658 (7)
H83	0.0747	0.0091	0.5074	0.079*
C84	0.3902 (5)	0.0807 (2)	0.50015 (9)	0.0668 (7)
H84	0.4211	0.0510	0.4679	0.080*
C85	0.5517 (5)	0.1504 (2)	0.52423 (9)	0.0642 (6)
H85	0.6908	0.1684	0.5080	0.077*
C86	0.5068 (4)	0.1937 (2)	0.57253 (8)	0.0537 (5)
H86	0.6163	0.2402	0.5888	0.064*

Tabelle 171: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0376 (7)	0.0424 (7)	0.0305 (7)	-0.0028 (6)	-0.0001 (6)	-0.0020 (6)
C11	0.0405 (9)	0.0437 (9)	0.0323 (8)	-0.0057 (8)	-0.0014 (7)	0.0017 (7)
C12	0.0391 (9)	0.0592 (11)	0.0371 (9)	0.0050 (9)	0.0014 (8)	0.0052 (9)
C13	0.0455 (11)	0.0871 (16)	0.0447 (11)	0.0021 (11)	0.0074 (9)	0.0129 (11)
C14	0.0562 (12)	0.0821 (16)	0.0359 (10)	-0.0051 (12)	-0.0013 (9)	0.0142 (10)
C15	0.0575 (13)	0.0587 (12)	0.0502 (12)	-0.0009 (10)	-0.0113 (10)	0.0145 (9)
C16	0.0452 (10)	0.0595 (12)	0.0448 (10)	0.0093 (9)	0.0008 (9)	0.0072 (9)
N2	0.0408 (8)	0.0461 (8)	0.0369 (8)	-0.0071 (7)	-0.0003 (6)	-0.0027 (6)
C3	0.0383 (9)	0.0389 (8)	0.0396 (9)	0.0010 (7)	0.0034 (7)	0.0001 (7)
C31	0.0435 (10)	0.0436 (9)	0.0476 (11)	-0.0007 (8)	0.0039 (9)	0.0015 (8)
N31	0.0502 (10)	0.0535 (10)	0.0794 (14)	-0.0085 (9)	0.0071 (10)	0.0045 (9)
C4	0.0413 (9)	0.0392 (8)	0.0341 (9)	0.0037 (8)	0.0032 (8)	0.0003 (7)
C41	0.0576 (11)	0.0486 (10)	0.0396 (10)	0.0022 (9)	0.0026 (10)	0.0029 (8)
N41	0.1018 (18)	0.0792 (14)	0.0411 (10)	0.0015 (13)	0.0071 (12)	0.0127 (10)
C5	0.0385 (8)	0.0390 (8)	0.0310 (8)	0.0042 (7)	-0.0007 (7)	-0.0022 (7)
C6	0.0394 (9)	0.0419 (9)	0.0345 (9)	0.0022 (7)	-0.0025 (7)	-0.0010 (7)
O6	0.0420 (7)	0.0671 (9)	0.0416 (7)	-0.0051 (7)	0.0010 (6)	-0.0056 (6)
N7	0.0429 (8)	0.0572 (9)	0.0343 (8)	-0.0005 (8)	-0.0022 (7)	-0.0071 (7)
C8	0.0461 (10)	0.0419 (9)	0.0384 (9)	0.0008 (8)	-0.0072 (8)	0.0003 (7)
O8	0.0447 (8)	0.0754 (10)	0.0511 (8)	0.0041 (7)	-0.0063 (7)	-0.0093 (7)
C81	0.0511 (11)	0.0414 (9)	0.0353 (9)	0.0032 (8)	-0.0101 (8)	-0.0006 (7)
C82	0.0558 (12)	0.0547 (11)	0.0508 (12)	-0.0014 (10)	-0.0129 (10)	-0.0064 (9)
C83	0.0768 (17)	0.0622 (13)	0.0583 (14)	0.0010 (12)	-0.0231 (13)	-0.0183 (11)
C84	0.0884 (18)	0.0713 (14)	0.0406 (12)	0.0204 (14)	-0.0119 (12)	-0.0146 (10)
C85	0.0681 (15)	0.0808 (16)	0.0438 (11)	0.0081 (14)	0.0007 (11)	-0.0056 (11)

Experimenteller Teil

C86	0.0570 (12)	0.0645 (13)	0.0395 (10)	-0.0028 (10)	-0.0060 (9)	-0.0051 (9)
-----	-------------	-------------	-------------	--------------	-------------	-------------

Tabelle 172: Geometrische Parameter (Å, °).

N1—N2	1.343 (2)	C31—N31	1.139 (3)
N1—C5	1.357 (2)	C4—C5	1.387 (3)
N1—C11	1.482 (2)	C4—C41	1.424 (3)
C11—C12	1.517 (3)	C41—N41	1.137 (3)
C11—C16	1.521 (3)	C5—C6	1.486 (2)
C11—H11	0.9800	C6—O6	1.204 (2)
C12—C13	1.525 (3)	C6—N7	1.390 (2)
C12—H12A	0.9700	N7—C8	1.394 (2)
C12—H12B	0.9700	N7—H7	0.861 (19)
C13—C14	1.517 (3)	C8—O8	1.210 (3)
C13—H13A	0.9700	C8—C81	1.495 (3)
C13—H13B	0.9700	C81—C86	1.382 (3)
C14—C15	1.509 (3)	C81—C82	1.395 (3)
C14—H14A	0.9700	C82—C83	1.379 (3)
C14—H14B	0.9700	C82—H82	0.9300
C15—C16	1.525 (3)	C83—C84	1.374 (4)
C15—H15A	0.9700	C83—H83	0.9300
C15—H15B	0.9700	C84—C85	1.381 (4)
C16—H16A	0.9700	C84—H84	0.9300
C16—H16B	0.9700	C85—C86	1.387 (3)
N2—C3	1.328 (2)	C85—H85	0.9300
C3—C4	1.399 (3)	C86—H86	0.9300
C3—C31	1.433 (3)		
N2—N1—C5	112.41 (15)	C3—N2—N1	105.14 (14)
N2—N1—C11	117.76 (14)	N2—C3—C4	111.58 (16)
C5—N1—C11	129.64 (15)	N2—C3—C31	120.53 (18)
N1—C11—C12	110.40 (15)	C4—C3—C31	127.46 (17)
N1—C11—C16	109.19 (15)	N31—C31—C3	174.4 (2)
C12—C11—C16	111.66 (15)	C5—C4—C3	104.77 (15)
N1—C11—H11	108.5	C5—C4—C41	129.25 (18)
C12—C11—H11	108.5	C3—C4—C41	125.96 (18)
C16—C11—H11	108.5	N41—C41—C4	178.1 (3)
C11—C12—C13	110.06 (18)	N1—C5—C4	106.09 (15)
C11—C12—H12A	109.6	N1—C5—C6	123.00 (16)
C13—C12—H12A	109.6	C4—C5—C6	130.71 (16)
C11—C12—H12B	109.6	O6—C6—N7	124.19 (18)
C13—C12—H12B	109.6	O6—C6—C5	122.43 (16)
H12A—C12—H12B	108.2	N7—C6—C5	113.35 (16)
C14—C13—C12	111.80 (18)	C6—N7—C8	125.12 (17)
C14—C13—H13A	109.3	C6—N7—H7	115.9 (17)
C12—C13—H13A	109.3	C8—N7—H7	118.6 (17)
C14—C13—H13B	109.3	O8—C8—N7	122.26 (18)
C12—C13—H13B	109.3	O8—C8—C81	122.34 (18)

Experimenteller Teil

H13A—C13—H13B	107.9	N7—C8—C81	115.40 (17)
C15—C14—C13	110.77 (19)	C86—C81—C82	119.45 (19)
C15—C14—H14A	109.5	C86—C81—C8	124.18 (18)
C13—C14—H14A	109.5	C82—C81—C8	116.4 (2)
C15—C14—H14B	109.5	C83—C82—C81	119.8 (2)
C13—C14—H14B	109.5	C83—C82—H82	120.1
H14A—C14—H14B	108.1	C81—C82—H82	120.1
C14—C15—C16	110.52 (18)	C84—C83—C82	120.6 (2)
C14—C15—H15A	109.5	C84—C83—H83	119.7
C16—C15—H15A	109.5	C82—C83—H83	119.7
C14—C15—H15B	109.5	C83—C84—C85	119.9 (2)
C16—C15—H15B	109.5	C83—C84—H84	120.1
H15A—C15—H15B	108.1	C85—C84—H84	120.1
C11—C16—C15	110.59 (17)	C84—C85—C86	120.1 (3)
C11—C16—H16A	109.5	C84—C85—H85	120.0
C15—C16—H16A	109.5	C86—C85—H85	120.0
C11—C16—H16B	109.5	C81—C86—C85	120.1 (2)
C15—C16—H16B	109.5	C81—C86—H86	119.9
H16A—C16—H16B	108.1	C85—C86—H86	119.9
N2—N1—C11—C12	79.17 (19)	C3—C4—C5—N1	0.50 (18)
C5—N1—C11—C12	-106.2 (2)	C41—C4—C5—N1	-178.25 (19)
N2—N1—C11—C16	-43.9 (2)	C3—C4—C5—C6	175.33 (18)
C5—N1—C11—C16	130.70 (19)	C41—C4—C5—C6	-3.4 (3)
N1—C11—C12—C13	-176.91 (16)	N1—C5—C6—O6	26.2 (3)
C16—C11—C12—C13	-55.2 (2)	C4—C5—C6—O6	-147.9 (2)
C11—C12—C13—C14	55.3 (3)	N1—C5—C6—N7	-155.80 (17)
C12—C13—C14—C15	-56.7 (3)	C4—C5—C6—N7	30.1 (3)
C13—C14—C15—C16	57.1 (3)	O6—C6—N7—C8	16.4 (3)
N1—C11—C16—C15	178.96 (16)	C5—C6—N7—C8	-161.55 (18)
C12—C11—C16—C15	56.6 (2)	C6—N7—C8—O8	7.0 (3)
C14—C15—C16—C11	-57.0 (2)	C6—N7—C8—C81	-174.02 (18)
C5—N1—N2—C3	0.2 (2)	O8—C8—C81—C86	157.4 (2)
C11—N1—N2—C3	175.77 (15)	N7—C8—C81—C86	-21.6 (3)
N1—N2—C3—C4	0.1 (2)	O8—C8—C81—C82	-21.6 (3)
N1—N2—C3—C31	-172.93 (16)	N7—C8—C81—C82	159.47 (18)
N2—C3—C4—C5	-0.4 (2)	C86—C81—C82—C83	0.2 (3)
C31—C3—C4—C5	172.05 (18)	C8—C81—C82—C83	179.2 (2)
N2—C3—C4—C41	178.41 (19)	C81—C82—C83—C84	0.2 (4)
C31—C3—C4—C41	-9.1 (3)	C82—C83—C84—C85	-0.7 (4)
N2—N1—C5—C4	-0.5 (2)	C83—C84—C85—C86	0.8 (4)
C11—N1—C5—C4	-175.35 (17)	C82—C81—C86—C85	-0.1 (3)
N2—N1—C5—C6	-175.80 (15)	C8—C81—C86—C85	-179.0 (2)
C11—N1—C5—C6	9.3 (3)	C84—C85—C86—C81	-0.4 (4)

4.8.23 N6-Benzoyl-4-(1,2-bis(isopropoxycarbonyl)-hydrazinyl)-N3-(*o*-methoxyphenyl)-sydnonimin (**138**)

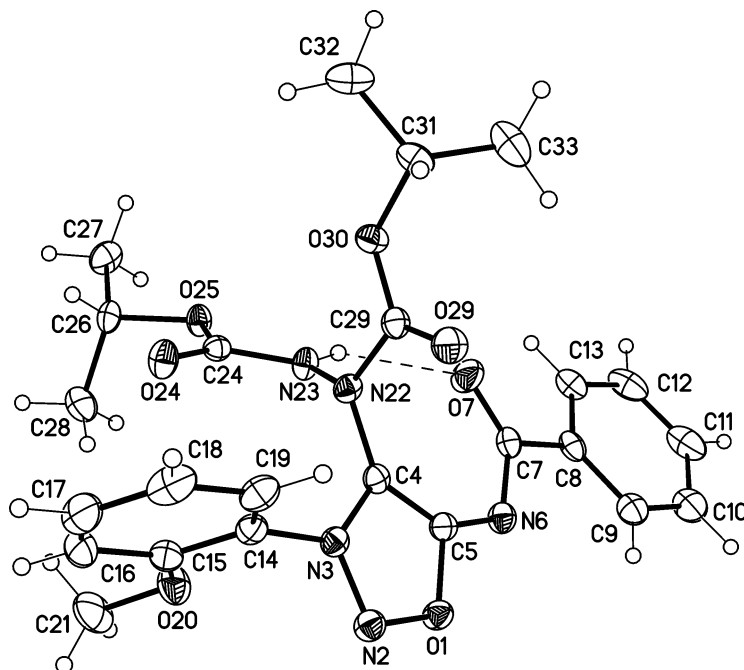


Tabelle 173: Kristalldaten.

$C_{24}H_{27}N_5O_7$	$F(000) = 1048$
$M_r = 497.50$	$D_x = 1.348 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$ (no. 14)	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$a = 9.9716 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9888 reflections
$b = 27.9833 (8) \text{ \AA}$	$\theta = 3.1\text{--}72.2^\circ$
$c = 9.3069 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 0.84 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 109.217 (1)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 2452.27 (13) \text{ \AA}^3$	Blocks, colourless
$Z = 4$	$0.32 \times 0.20 \times 0.08 \text{ mm}$

Tabelle 174: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	4840 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	4435 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.026$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.2^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -12 \rightarrow 12$
$T_{\text{min}} = 0.864$, $T_{\text{max}} = 0.942$	$k = -32 \rightarrow 34$
20901 measured reflections	$l = -11 \rightarrow 11$

Experimenteller Teil

Tabelle 175: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.076$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0287P)^2 + 0.8916P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.04$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
4840 reflections	$\Delta_{\max} = 0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
330 parameters	$\Delta_{\min} = -0.19 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1 restraint	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001x \text{Fc}^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00140 (12)

Berechnungsdetails

Data collection: APEX3; cell refinement: APEX3; data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97; program(s) used to refine structure: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: publCIF^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 8+1 runs, 1403 frames, 8/16 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 176: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.60253 (8)	0.55005 (3)	0.47671 (9)	0.02082 (17)
N2	0.53542 (10)	0.52101 (3)	0.35521 (11)	0.0215 (2)
N3	0.40811 (9)	0.53873 (3)	0.30158 (10)	0.01785 (19)
C4	0.38412 (11)	0.57715 (4)	0.37939 (12)	0.0172 (2)
C5	0.51313 (11)	0.58560 (4)	0.49614 (12)	0.0181 (2)
N6	0.57526 (10)	0.61461 (3)	0.60893 (11)	0.0210 (2)
C7	0.50646 (12)	0.65415 (4)	0.63489 (12)	0.0204 (2)
O7	0.38417 (9)	0.66645 (3)	0.56280 (10)	0.0340 (2)
C8	0.59351 (12)	0.68406 (4)	0.76586 (13)	0.0209 (2)
C9	0.71839 (12)	0.66697 (4)	0.87183 (14)	0.0255 (2)
H9	0.7541	0.6365	0.8580	0.031*
C10	0.79051 (13)	0.69452 (5)	0.99764 (15)	0.0330 (3)
H10	0.8743	0.6825	1.0712	0.040*
C11	0.74042 (14)	0.73952 (5)	1.01609 (16)	0.0370 (3)
H11	0.7894	0.7582	1.1028	0.044*
C12	0.61937 (14)	0.75732 (5)	0.90854 (17)	0.0341 (3)
H12	0.5870	0.7886	0.9200	0.041*
C13	0.54513 (13)	0.72975 (4)	0.78411 (14)	0.0261 (3)
H13	0.4613	0.7419	0.7112	0.031*
C14	0.31259 (11)	0.51697 (4)	0.16469 (13)	0.0203 (2)
C15	0.32809 (12)	0.53132 (4)	0.02757 (14)	0.0241 (2)

Experimenteller Teil

C16	0.24180 (14)	0.50946 (5)	-0.10526 (15)	0.0323 (3)
H16	0.2492	0.5180	-0.2012	0.039*
C17	0.14531 (14)	0.47515 (5)	-0.09542 (16)	0.0360 (3)
H17	0.0868	0.4603	-0.1863	0.043*
C18	0.13074 (13)	0.46156 (4)	0.04159 (17)	0.0332 (3)
H18	0.0634	0.4379	0.0445	0.040*
C19	0.21602 (12)	0.48308 (4)	0.17482 (15)	0.0256 (2)
H19	0.2079	0.4746	0.2705	0.031*
O20	0.42640 (9)	0.56538 (3)	0.03752 (10)	0.0303 (2)
C21	0.44749 (17)	0.58016 (5)	-0.10075 (17)	0.0391 (3)
H21A	0.4772	0.5527	-0.1481	0.059*
H21B	0.5212	0.6049	-0.0782	0.059*
H21C	0.3585	0.5931	-0.1705	0.059*
N22	0.25103 (9)	0.59889 (3)	0.33554 (10)	0.01777 (19)
N23	0.24185 (10)	0.64398 (3)	0.27139 (11)	0.01851 (19)
H23	0.2706 (14)	0.6675 (4)	0.3334 (15)	0.022*
C24	0.17353 (11)	0.65023 (4)	0.11979 (12)	0.0168 (2)
O24	0.12587 (9)	0.61888 (3)	0.02823 (9)	0.02486 (18)
O25	0.16941 (8)	0.69742 (3)	0.09051 (8)	0.01944 (17)
C26	0.12502 (12)	0.71068 (4)	-0.07051 (12)	0.0209 (2)
H26	0.0454	0.6896	-0.1308	0.025*
C27	0.07448 (13)	0.76176 (4)	-0.07818 (15)	0.0275 (3)
H27A	0.0432	0.7727	-0.1841	0.041*
H27B	-0.0050	0.7637	-0.0384	0.041*
H27C	0.1524	0.7821	-0.0170	0.041*
C28	0.25039 (14)	0.70510 (5)	-0.12557 (15)	0.0329 (3)
H28A	0.2224	0.7139	-0.2334	0.049*
H28B	0.3277	0.7260	-0.0663	0.049*
H28C	0.2826	0.6718	-0.1128	0.049*
C29	0.15687 (11)	0.58470 (4)	0.41071 (12)	0.0191 (2)
O29	0.17711 (9)	0.54905 (3)	0.48756 (10)	0.02708 (19)
O30	0.04628 (8)	0.61398 (3)	0.37821 (9)	0.02153 (17)
C31	-0.06477 (12)	0.60215 (4)	0.44536 (14)	0.0255 (2)
H31	-0.0804	0.5668	0.4419	0.031*
C32	-0.19637 (13)	0.62690 (5)	0.34376 (17)	0.0342 (3)
H32A	-0.2758	0.6207	0.3812	0.051*
H32B	-0.1791	0.6614	0.3444	0.051*
H32C	-0.2197	0.6147	0.2397	0.051*
C33	-0.01939 (17)	0.61933 (6)	0.60802 (17)	0.0411 (3)
H33A	-0.0931	0.6115	0.6525	0.062*
H33B	0.0697	0.6037	0.6666	0.062*
H33C	-0.0053	0.6540	0.6106	0.062*

Tabelle 177: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0189 (4)	0.0205 (4)	0.0210 (4)	0.0008 (3)	0.0037 (3)	-0.0021 (3)
N2	0.0212 (4)	0.0205 (4)	0.0213 (5)	0.0005 (3)	0.0049 (4)	-0.0016 (4)

Experimenteller Teil

N3	0.0190 (4)	0.0165 (4)	0.0178 (5)	0.0002 (3)	0.0058 (4)	0.0024 (3)
C4	0.0202 (5)	0.0154 (5)	0.0165 (5)	-0.0003 (4)	0.0068 (4)	0.0022 (4)
C5	0.0194 (5)	0.0170 (5)	0.0192 (5)	0.0005 (4)	0.0082 (4)	0.0041 (4)
N6	0.0210 (4)	0.0217 (5)	0.0191 (5)	-0.0024 (4)	0.0051 (4)	-0.0013 (4)
C7	0.0239 (5)	0.0224 (5)	0.0162 (5)	-0.0012 (4)	0.0084 (4)	0.0021 (4)
O7	0.0304 (5)	0.0398 (5)	0.0243 (5)	0.0112 (4)	-0.0011 (4)	-0.0095 (4)
C8	0.0236 (5)	0.0234 (5)	0.0192 (5)	-0.0059 (4)	0.0120 (5)	-0.0010 (4)
C9	0.0229 (5)	0.0292 (6)	0.0253 (6)	-0.0052 (4)	0.0091 (5)	-0.0032 (5)
C10	0.0221 (6)	0.0468 (8)	0.0295 (7)	-0.0089 (5)	0.0075 (5)	-0.0096 (6)
C11	0.0283 (6)	0.0497 (8)	0.0371 (8)	-0.0162 (6)	0.0161 (6)	-0.0234 (6)
C12	0.0358 (7)	0.0318 (7)	0.0432 (8)	-0.0083 (5)	0.0243 (6)	-0.0147 (6)
C13	0.0287 (6)	0.0272 (6)	0.0273 (6)	-0.0030 (5)	0.0158 (5)	-0.0026 (5)
C14	0.0205 (5)	0.0172 (5)	0.0210 (6)	0.0024 (4)	0.0040 (4)	-0.0023 (4)
C15	0.0259 (6)	0.0228 (5)	0.0236 (6)	0.0053 (4)	0.0083 (5)	-0.0012 (4)
C16	0.0369 (7)	0.0352 (7)	0.0226 (6)	0.0099 (5)	0.0067 (5)	-0.0064 (5)
C17	0.0327 (7)	0.0327 (7)	0.0330 (7)	0.0057 (5)	-0.0021 (6)	-0.0159 (5)
C18	0.0252 (6)	0.0211 (6)	0.0461 (8)	-0.0011 (5)	0.0021 (6)	-0.0066 (5)
C19	0.0227 (5)	0.0201 (5)	0.0308 (7)	0.0007 (4)	0.0044 (5)	0.0028 (5)
O20	0.0345 (5)	0.0350 (5)	0.0243 (5)	-0.0042 (4)	0.0138 (4)	0.0036 (4)
C21	0.0543 (9)	0.0387 (7)	0.0348 (8)	0.0085 (6)	0.0286 (7)	0.0115 (6)
N22	0.0183 (4)	0.0154 (4)	0.0193 (5)	0.0008 (3)	0.0057 (4)	0.0039 (3)
N23	0.0244 (5)	0.0125 (4)	0.0166 (5)	-0.0009 (3)	0.0041 (4)	0.0017 (3)
C24	0.0159 (5)	0.0166 (5)	0.0187 (5)	0.0000 (4)	0.0067 (4)	0.0011 (4)
O24	0.0315 (4)	0.0187 (4)	0.0205 (4)	-0.0034 (3)	0.0034 (3)	-0.0019 (3)
O25	0.0265 (4)	0.0153 (3)	0.0156 (4)	0.0001 (3)	0.0058 (3)	0.0018 (3)
C26	0.0233 (5)	0.0229 (5)	0.0143 (5)	-0.0016 (4)	0.0033 (4)	0.0037 (4)
C27	0.0280 (6)	0.0241 (6)	0.0291 (7)	0.0018 (5)	0.0076 (5)	0.0097 (5)
C28	0.0367 (7)	0.0406 (7)	0.0261 (7)	0.0027 (6)	0.0167 (6)	0.0033 (5)
C29	0.0199 (5)	0.0194 (5)	0.0173 (5)	-0.0017 (4)	0.0052 (4)	-0.0013 (4)
O29	0.0295 (4)	0.0249 (4)	0.0298 (5)	0.0017 (3)	0.0137 (4)	0.0093 (3)
O30	0.0203 (4)	0.0221 (4)	0.0244 (4)	0.0008 (3)	0.0103 (3)	0.0009 (3)
C31	0.0250 (6)	0.0269 (6)	0.0301 (6)	-0.0034 (5)	0.0165 (5)	-0.0019 (5)
C32	0.0242 (6)	0.0319 (7)	0.0510 (9)	0.0009 (5)	0.0183 (6)	0.0009 (6)
C33	0.0512 (8)	0.0467 (8)	0.0336 (8)	-0.0054 (7)	0.0251 (7)	-0.0066 (6)

Tabelle 178: Geometrische Parameter (Å, °).

O1—N2	1.3743 (12)	O20—C21	1.4316 (15)
O1—C5	1.3868 (13)	C21—H21A	0.9800
N2—N3	1.2998 (13)	C21—H21B	0.9800
N3—C4	1.3608 (14)	C21—H21C	0.9800
N3—C14	1.4499 (14)	N22—N23	1.3858 (12)
C4—N22	1.3934 (14)	N22—C29	1.4005 (14)
C4—C5	1.4040 (15)	N23—C24	1.3611 (14)
C5—N6	1.3101 (15)	N23—H23	0.859 (12)
N6—C7	1.3648 (14)	C24—O24	1.2062 (13)
C7—O7	1.2317 (14)	C24—O25	1.3462 (12)
C7—C8	1.4978 (15)	O25—C26	1.4638 (13)

Experimenteller Teil

C8—C9	1.3942 (17)	C26—C28	1.5072 (16)
C8—C13	1.3963 (16)	C26—C27	1.5095 (16)
C9—C10	1.3887 (17)	C26—H26	1.0000
C9—H9	0.9500	C27—H27A	0.9800
C10—C11	1.386 (2)	C27—H27B	0.9800
C10—H10	0.9500	C27—H27C	0.9800
C11—C12	1.383 (2)	C28—H28A	0.9800
C11—H11	0.9500	C28—H28B	0.9800
C12—C13	1.3857 (18)	C28—H28C	0.9800
C12—H12	0.9500	C29—O29	1.2050 (14)
C13—H13	0.9500	C29—O30	1.3265 (13)
C14—C19	1.3768 (16)	O30—C31	1.4772 (13)
C14—C15	1.3942 (16)	C31—C33	1.5088 (18)
C15—O20	1.3484 (15)	C31—C32	1.5098 (18)
C15—C16	1.3938 (17)	C31—H31	1.0000
C16—C17	1.383 (2)	C32—H32A	0.9800
C16—H16	0.9500	C32—H32B	0.9800
C17—C18	1.383 (2)	C32—H32C	0.9800
C17—H17	0.9500	C33—H33A	0.9800
C18—C19	1.3889 (18)	C33—H33B	0.9800
C18—H18	0.9500	C33—H33C	0.9800
C19—H19	0.9500		
N2—O1—C5	111.82 (8)	H21A—C21—H21B	109.5
N3—N2—O1	103.88 (8)	O20—C21—H21C	109.5
N2—N3—C4	114.68 (9)	H21A—C21—H21C	109.5
N2—N3—C14	116.96 (9)	H21B—C21—H21C	109.5
C4—N3—C14	128.29 (9)	N23—N22—C4	116.44 (8)
N3—C4—N22	120.43 (9)	N23—N22—C29	120.89 (9)
N3—C4—C5	105.55 (9)	C4—N22—C29	117.41 (9)
N22—C4—C5	134.02 (10)	C24—N23—N22	120.21 (9)
N6—C5—O1	113.21 (9)	C24—N23—H23	122.7 (9)
N6—C5—C4	142.71 (10)	N22—N23—H23	116.6 (9)
O1—C5—C4	104.05 (9)	O24—C24—O25	126.28 (10)
C5—N6—C7	120.76 (10)	O24—C24—N23	125.82 (10)
O7—C7—N6	126.54 (11)	O25—C24—N23	107.91 (9)
O7—C7—C8	119.45 (10)	C24—O25—C26	115.77 (8)
N6—C7—C8	114.00 (10)	O25—C26—C28	108.46 (9)
C9—C8—C13	119.47 (11)	O25—C26—C27	105.80 (9)
C9—C8—C7	121.83 (10)	C28—C26—C27	112.56 (10)
C13—C8—C7	118.67 (10)	O25—C26—H26	110.0
C10—C9—C8	120.00 (12)	C28—C26—H26	110.0
C10—C9—H9	120.0	C27—C26—H26	110.0
C8—C9—H9	120.0	C26—C27—H27A	109.5
C11—C10—C9	120.08 (13)	C26—C27—H27B	109.5
C11—C10—H10	120.0	H27A—C27—H27B	109.5
C9—C10—H10	120.0	C26—C27—H27C	109.5

Experimenteller Teil

C12—C11—C10	120.13 (12)	H27A—C27—H27C	109.5
C12—C11—H11	119.9	H27B—C27—H27C	109.5
C10—C11—H11	119.9	C26—C28—H28A	109.5
C11—C12—C13	120.22 (12)	C26—C28—H28B	109.5
C11—C12—H12	119.9	H28A—C28—H28B	109.5
C13—C12—H12	119.9	C26—C28—H28C	109.5
C12—C13—C8	120.03 (12)	H28A—C28—H28C	109.5
C12—C13—H13	120.0	H28B—C28—H28C	109.5
C8—C13—H13	120.0	O29—C29—O30	127.66 (10)
C19—C14—C15	123.50 (11)	O29—C29—N22	121.50 (10)
C19—C14—N3	120.07 (10)	O30—C29—N22	110.76 (9)
C15—C14—N3	116.40 (10)	C29—O30—C31	116.60 (9)
O20—C15—C16	126.43 (11)	O30—C31—C33	109.51 (10)
O20—C15—C14	115.97 (10)	O30—C31—C32	104.49 (9)
C16—C15—C14	117.60 (11)	C33—C31—C32	113.21 (11)
C17—C16—C15	119.06 (12)	O30—C31—H31	109.8
C17—C16—H16	120.5	C33—C31—H31	109.8
C15—C16—H16	120.5	C32—C31—H31	109.8
C18—C17—C16	122.56 (12)	C31—C32—H32A	109.5
C18—C17—H17	118.7	C31—C32—H32B	109.5
C16—C17—H17	118.7	H32A—C32—H32B	109.5
C17—C18—C19	118.99 (12)	C31—C32—H32C	109.5
C17—C18—H18	120.5	H32A—C32—H32C	109.5
C19—C18—H18	120.5	H32B—C32—H32C	109.5
C14—C19—C18	118.30 (12)	C31—C33—H33A	109.5
C14—C19—H19	120.9	C31—C33—H33B	109.5
C18—C19—H19	120.9	H33A—C33—H33B	109.5
C15—O20—C21	117.46 (10)	C31—C33—H33C	109.5
O20—C21—H21A	109.5	H33A—C33—H33C	109.5
O20—C21—H21B	109.5	H33B—C33—H33C	109.5
C5—O1—N2—N3	0.29 (11)	C19—C14—C15—O20	179.16 (10)
O1—N2—N3—C4	-0.86 (11)	N3—C14—C15—O20	-2.71 (14)
O1—N2—N3—C14	176.47 (8)	C19—C14—C15—C16	-0.85 (17)
N2—N3—C4—N22	-178.66 (9)	N3—C14—C15—C16	177.29 (10)
C14—N3—C4—N22	4.38 (16)	O20—C15—C16—C17	-179.63 (11)
N2—N3—C4—C5	1.08 (12)	C14—C15—C16—C17	0.37 (17)
C14—N3—C4—C5	-175.89 (10)	C15—C16—C17—C18	0.02 (19)
N2—O1—C5—N6	-178.39 (9)	C16—C17—C18—C19	0.00 (19)
N2—O1—C5—C4	0.32 (11)	C15—C14—C19—C18	0.88 (17)
N3—C4—C5—N6	177.27 (14)	N3—C14—C19—C18	-177.19 (10)
N22—C4—C5—N6	-3.1 (2)	C17—C18—C19—C14	-0.43 (17)
N3—C4—C5—O1	-0.78 (11)	C16—C15—O20—C21	-1.43 (17)
N22—C4—C5—O1	178.90 (11)	C14—C15—O20—C21	178.56 (10)
O1—C5—N6—C7	173.91 (9)	N3—C4—N22—N23	-109.91 (11)
C4—C5—N6—C7	-4.0 (2)	C5—C4—N22—N23	70.45 (15)
C5—N6—C7—O7	1.57 (17)	N3—C4—N22—C29	95.45 (12)

Experimenteller Teil

C5—N6—C7—C8	-178.67 (9)	C5—C4—N22—C29	-84.19 (15)
O7—C7—C8—C9	165.28 (11)	C4—N22—N23—C24	108.01 (11)
N6—C7—C8—C9	-14.50 (15)	C29—N22—N23—C24	-98.29 (12)
O7—C7—C8—C13	-12.70 (16)	N22—N23—C24—O24	-5.63 (16)
N6—C7—C8—C13	167.53 (10)	N22—N23—C24—O25	174.67 (8)
C13—C8—C9—C10	2.61 (17)	O24—C24—O25—C26	-11.22 (15)
C7—C8—C9—C10	-175.35 (10)	N23—C24—O25—C26	168.47 (8)
C8—C9—C10—C11	-1.59 (18)	C24—O25—C26—C28	-80.29 (11)
C9—C10—C11—C12	-0.7 (2)	C24—O25—C26—C27	158.73 (9)
C10—C11—C12—C13	1.9 (2)	N23—N22—C29—O29	-167.88 (10)
C11—C12—C13—C8	-0.87 (18)	C4—N22—C29—O29	-14.42 (16)
C9—C8—C13—C12	-1.38 (17)	N23—N22—C29—O30	15.08 (14)
C7—C8—C13—C12	176.64 (10)	C4—N22—C29—O30	168.54 (9)
N2—N3—C14—C19	97.49 (12)	O29—C29—O30—C31	0.91 (16)
C4—N3—C14—C19	-85.61 (14)	N22—C29—O30—C31	177.72 (9)
N2—N3—C14—C15	-80.71 (12)	C29—O30—C31—C33	80.87 (12)
C4—N3—C14—C15	96.19 (13)	C29—O30—C31—C32	-157.57 (10)

Tabelle 179: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
C19—H19···O1 ⁱ	0.95	2.58	3.2846 (15)	131
N23—H23···O7	0.86 (1)	2.06 (1)	2.6891 (13)	129 (1)
C27—H27C···O7 ⁱⁱ	0.98	2.61	3.5533 (15)	160
C32—H32A···O1 ⁱⁱⁱ	0.98	2.62	3.4367 (15)	141

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iii) $x-1, y, z$.

4.8.24 4-Ethoxycarbonyl-*N*6-ethoxycarbonyl-*N*3-morpholinylsydnimin (**141**)

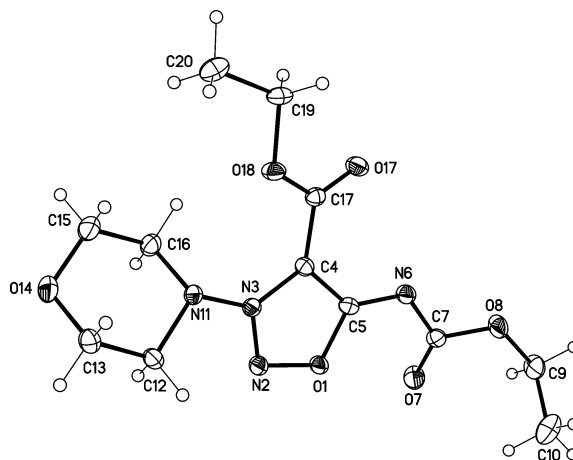


Tabelle 180: Kristalldaten.

$C_{12}H_{18}N_4O_6$	$Z = 2$
$M_r = 314.30$	$F(000) = 332$

Experimenteller Teil

Triclinic, <i>P</i> -1 (no.2)	$D_x = 1.471 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 7.2646 (3) \text{ \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$b = 8.4265 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9966 reflections
$c = 12.3835 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 6.5\text{--}72.0^\circ$
$\alpha = 87.661 (1)^\circ$	$\mu = 1.02 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 83.596 (1)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 70.431 (1)^\circ$	Blocks, colourless
$V = 709.81 (5) \text{ \AA}^3$	$0.20 \times 0.18 \times 0.10 \text{ mm}$

Tabelle 181: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with PhotonII CPAD detector	2669 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.024$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.1^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 6.5^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -8 \rightarrow 8$
$T_{\text{min}} = 0.845$, $T_{\text{max}} = 0.929$	$k = -10 \rightarrow 9$
12471 measured reflections	$l = -15 \rightarrow 15$
2765 independent reflections	

Tabelle 182: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Primary atom site location: dual
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$	Hydrogen site location: difference Fourier map
$wR(F^2) = 0.077$	H-atom parameters constrained
$S = 1.02$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0329P)^2 + 0.2936P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
2765 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
199 parameters	$\Delta_{\text{max}} = 0.28 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\text{min}} = -0.19 \text{ e \AA}^{-3}$

Berechnungsdetails

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: *publCIF*.

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 18+1 runs, 2291 frames, 6/8/20 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 183: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.66960 (11)	0.80059 (9)	0.43300 (6)	0.01744 (17)
N2	0.57695 (13)	0.81403 (11)	0.53720 (7)	0.0180 (2)
N3	0.61586 (12)	0.65995 (11)	0.57190 (7)	0.01465 (18)
C4	0.73457 (14)	0.54033 (13)	0.49981 (8)	0.0152 (2)

Experimenteller Teil

C5	0.76763 (14)	0.63297 (12)	0.40657 (8)	0.0155 (2)
N6	0.85478 (13)	0.58151 (11)	0.31132 (7)	0.0181 (2)
C7	0.87475 (14)	0.69706 (13)	0.23311 (8)	0.0169 (2)
O7	0.87575 (13)	0.83885 (10)	0.24484 (6)	0.02510 (19)
O8	0.90596 (13)	0.62429 (10)	0.13457 (6)	0.0259 (2)
C9	0.93169 (19)	0.72968 (15)	0.04230 (9)	0.0281 (3)
H9A	0.9999	0.6574	-0.0209	0.034*
H9B	1.0150	0.7950	0.0600	0.034*
C10	0.7370 (2)	0.8492 (2)	0.01309 (11)	0.0388 (3)
H10A	0.7591	0.9184	-0.0493	0.058*
H10B	0.6552	0.7847	-0.0056	0.058*
H10C	0.6703	0.9222	0.0752	0.058*
N11	0.51992 (12)	0.63435 (11)	0.67246 (7)	0.01624 (19)
C12	0.36567 (15)	0.79109 (13)	0.71333 (9)	0.0183 (2)
H12A	0.2729	0.8387	0.6582	0.022*
H12B	0.4254	0.8760	0.7297	0.022*
C13	0.25940 (16)	0.74466 (14)	0.81563 (9)	0.0214 (2)
H13A	0.1530	0.8462	0.8447	0.026*
H13B	0.1988	0.6612	0.7977	0.026*
O14	0.39006 (12)	0.67592 (11)	0.89662 (6)	0.0266 (2)
C15	0.54159 (18)	0.52802 (16)	0.85572 (9)	0.0272 (3)
H15A	0.4824	0.4435	0.8378	0.033*
H15B	0.6303	0.4793	0.9126	0.033*
C16	0.65966 (16)	0.56581 (14)	0.75502 (9)	0.0211 (2)
H16A	0.7213	0.6492	0.7717	0.025*
H16B	0.7645	0.4618	0.7280	0.025*
C17	0.81168 (14)	0.35638 (13)	0.51032 (8)	0.0158 (2)
O17	0.94653 (11)	0.27237 (9)	0.44863 (6)	0.02172 (18)
O18	0.71800 (11)	0.29453 (9)	0.59165 (6)	0.01924 (17)
C19	0.80459 (17)	0.11215 (13)	0.60960 (9)	0.0212 (2)
H19A	0.9493	0.0791	0.6066	0.025*
H19B	0.7721	0.0492	0.5529	0.025*
C20	0.72015 (18)	0.07352 (15)	0.71994 (10)	0.0270 (3)
H20A	0.7749	-0.0475	0.7346	0.041*
H20B	0.7535	0.1363	0.7753	0.041*
H20C	0.5770	0.1066	0.7219	0.041*

Tabelle 184: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0205 (4)	0.0140 (4)	0.0152 (4)	-0.0038 (3)	0.0028 (3)	0.0003 (3)
N2	0.0215 (4)	0.0154 (4)	0.0153 (4)	-0.0051 (3)	0.0020 (3)	0.0005 (3)
N3	0.0151 (4)	0.0142 (4)	0.0144 (4)	-0.0049 (3)	-0.0007 (3)	0.0006 (3)
C4	0.0143 (5)	0.0151 (5)	0.0157 (5)	-0.0044 (4)	-0.0004 (4)	-0.0008 (4)
C5	0.0133 (5)	0.0134 (5)	0.0194 (5)	-0.0037 (4)	-0.0021 (4)	-0.0006 (4)
N6	0.0193 (4)	0.0163 (4)	0.0169 (4)	-0.0047 (3)	0.0021 (3)	0.0002 (3)
C7	0.0133 (5)	0.0179 (5)	0.0179 (5)	-0.0035 (4)	0.0001 (4)	0.0002 (4)
O7	0.0361 (5)	0.0212 (4)	0.0211 (4)	-0.0145 (3)	-0.0004 (3)	0.0012 (3)

Experimenteller Teil

O8	0.0402 (5)	0.0203 (4)	0.0155 (4)	-0.0105 (3)	0.0065 (3)	-0.0010 (3)
C9	0.0401 (7)	0.0258 (6)	0.0163 (5)	-0.0117 (5)	0.0068 (5)	0.0022 (4)
C10	0.0468 (8)	0.0473 (8)	0.0245 (6)	-0.0175 (7)	-0.0098 (6)	0.0093 (6)
N11	0.0162 (4)	0.0170 (4)	0.0133 (4)	-0.0038 (3)	0.0018 (3)	0.0010 (3)
C12	0.0183 (5)	0.0160 (5)	0.0180 (5)	-0.0033 (4)	0.0015 (4)	-0.0020 (4)
C13	0.0201 (5)	0.0221 (5)	0.0195 (5)	-0.0053 (4)	0.0028 (4)	-0.0013 (4)
O14	0.0278 (4)	0.0310 (5)	0.0156 (4)	-0.0040 (3)	0.0020 (3)	-0.0002 (3)
C15	0.0277 (6)	0.0287 (6)	0.0185 (5)	-0.0020 (5)	0.0012 (4)	0.0044 (4)
C16	0.0192 (5)	0.0244 (6)	0.0170 (5)	-0.0036 (4)	-0.0028 (4)	0.0016 (4)
C17	0.0155 (5)	0.0152 (5)	0.0172 (5)	-0.0052 (4)	-0.0036 (4)	0.0009 (4)
O17	0.0222 (4)	0.0160 (4)	0.0230 (4)	-0.0024 (3)	0.0018 (3)	-0.0008 (3)
O18	0.0201 (4)	0.0132 (4)	0.0225 (4)	-0.0043 (3)	0.0008 (3)	0.0032 (3)
C19	0.0242 (5)	0.0124 (5)	0.0263 (6)	-0.0048 (4)	-0.0051 (4)	0.0042 (4)
C20	0.0308 (6)	0.0239 (6)	0.0286 (6)	-0.0121 (5)	-0.0058 (5)	0.0092 (5)

Tabelle 185: Geometrische Parameter (Å, °).

O1—N2	1.3776 (11)	C12—H12A	0.9900
O1—C5	1.3861 (12)	C12—H12B	0.9900
N2—N3	1.2985 (12)	C13—O14	1.4280 (14)
N3—C4	1.3697 (13)	C13—H13A	0.9900
N3—N11	1.4029 (12)	C13—H13B	0.9900
C4—C5	1.4109 (14)	O14—C15	1.4246 (14)
C4—C17	1.4668 (14)	C15—C16	1.5180 (15)
C5—N6	1.2928 (14)	C15—H15A	0.9900
N6—C7	1.3760 (13)	C15—H15B	0.9900
C7—O7	1.2119 (13)	C16—H16A	0.9900
C7—O8	1.3501 (13)	C16—H16B	0.9900
O8—C9	1.4525 (13)	C17—O17	1.2070 (13)
C9—C10	1.5085 (19)	C17—O18	1.3384 (13)
C9—H9A	0.9900	O18—C19	1.4706 (12)
C9—H9B	0.9900	C19—C20	1.5033 (16)
C10—H10A	0.9800	C19—H19A	0.9900
C10—H10B	0.9800	C19—H19B	0.9900
C10—H10C	0.9800	C20—H20A	0.9800
N11—C12	1.4809 (13)	C20—H20B	0.9800
N11—C16	1.4832 (13)	C20—H20C	0.9800
C12—C13	1.5158 (14)		
N2—O1—C5	110.38 (7)	H12A—C12—H12B	108.6
N3—N2—O1	104.99 (8)	O14—C13—C12	111.45 (9)
N2—N3—C4	114.63 (8)	O14—C13—H13A	109.3
N2—N3—N11	117.35 (8)	C12—C13—H13A	109.3
C4—N3—N11	127.75 (8)	O14—C13—H13B	109.3
N3—C4—C5	104.37 (8)	C12—C13—H13B	109.3
N3—C4—C17	130.33 (9)	H13A—C13—H13B	108.0
C5—C4—C17	125.28 (9)	C15—O14—C13	109.51 (8)
N6—C5—O1	124.06 (9)	O14—C15—C16	111.53 (10)

Experimenteller Teil

N6—C5—C4	130.14 (9)	O14—C15—H15A	109.3
O1—C5—C4	105.58 (8)	C16—C15—H15A	109.3
C5—N6—C7	119.65 (9)	O14—C15—H15B	109.3
O7—C7—O8	122.51 (9)	C16—C15—H15B	109.3
O7—C7—N6	128.77 (10)	H15A—C15—H15B	108.0
O8—C7—N6	108.63 (9)	N11—C16—C15	106.69 (9)
C7—O8—C9	115.72 (8)	N11—C16—H16A	110.4
O8—C9—C10	111.37 (10)	C15—C16—H16A	110.4
O8—C9—H9A	109.4	N11—C16—H16B	110.4
C10—C9—H9A	109.4	C15—C16—H16B	110.4
O8—C9—H9B	109.4	H16A—C16—H16B	108.6
C10—C9—H9B	109.4	O17—C17—O18	124.78 (9)
H9A—C9—H9B	108.0	O17—C17—C4	121.17 (9)
C9—C10—H10A	109.5	O18—C17—C4	114.04 (9)
C9—C10—H10B	109.5	C17—O18—C19	114.72 (8)
H10A—C10—H10B	109.5	O18—C19—C20	107.29 (9)
C9—C10—H10C	109.5	O18—C19—H19A	110.3
H10A—C10—H10C	109.5	C20—C19—H19A	110.3
H10B—C10—H10C	109.5	O18—C19—H19B	110.3
N3—N11—C12	111.65 (8)	C20—C19—H19B	110.3
N3—N11—C16	111.86 (8)	H19A—C19—H19B	108.5
C12—N11—C16	109.81 (8)	C19—C20—H20A	109.5
N11—C12—C13	106.91 (8)	C19—C20—H20B	109.5
N11—C12—H12A	110.3	H20A—C20—H20B	109.5
C13—C12—H12A	110.3	C19—C20—H20C	109.5
N11—C12—H12B	110.3	H20A—C20—H20C	109.5
C13—C12—H12B	110.3	H20B—C20—H20C	109.5
C5—O1—N2—N3	-0.68 (10)	N2—N3—N11—C12	8.67 (12)
O1—N2—N3—C4	1.90 (11)	C4—N3—N11—C12	-165.06 (9)
O1—N2—N3—N11	-172.65 (8)	N2—N3—N11—C16	-114.85 (10)
N2—N3—C4—C5	-2.31 (11)	C4—N3—N11—C16	71.43 (12)
N11—N3—C4—C5	171.56 (9)	N3—N11—C12—C13	174.44 (8)
N2—N3—C4—C17	178.96 (10)	C16—N11—C12—C13	-60.89 (11)
N11—N3—C4—C17	-7.17 (17)	N11—C12—C13—O14	60.11 (11)
N2—O1—C5—N6	174.43 (9)	C12—C13—O14—C15	-60.01 (12)
N2—O1—C5—C4	-0.67 (10)	C13—O14—C15—C16	60.16 (12)
N3—C4—C5—N6	-173.01 (10)	N3—N11—C16—C15	-174.61 (8)
C17—C4—C5—N6	5.80 (17)	C12—N11—C16—C15	60.85 (11)
N3—C4—C5—O1	1.68 (10)	O14—C15—C16—N11	-60.28 (12)
C17—C4—C5—O1	-179.51 (9)	N3—C4—C17—O17	-164.17 (10)
O1—C5—N6—C7	8.20 (15)	C5—C4—C17—O17	17.34 (16)
C4—C5—N6—C7	-177.98 (10)	N3—C4—C17—O18	16.64 (15)
C5—N6—C7—O7	24.14 (17)	C5—C4—C17—O18	-161.85 (9)
C5—N6—C7—O8	-159.36 (9)	O17—C17—O18—C19	6.13 (14)
O7—C7—O8—C9	-2.85 (15)	C4—C17—O18—C19	-174.71 (8)
N6—C7—O8—C9	-179.60 (9)	C17—O18—C19—C20	164.26 (9)

Experimenteller Teil

$Z = 4$	$0.16 \times 0.14 \times 0.04$ mm
---------	-----------------------------------

Tabelle 188: Datenakquise.

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	4147 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	3622 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: 10.4167 pixels mm^{-1}	$R_{\text{int}} = 0.034$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.8^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	$h = -19 \rightarrow 19$
$T_{\text{min}} = 0.861$, $T_{\text{max}} = 0.971$	$k = -10 \rightarrow 10$
25092 measured reflections	$l = -18 \rightarrow 17$

Tabelle 189: Datenverfeinerung.

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.082$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0347P)^2 + 0.7742P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
4147 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.24 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
264 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.15 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: SHELXL2014/7 (Sheldrick 2014), $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: dual	Extinction coefficient: 0.0026 (2)

Berechnungsdetails

Data collection: APEX3; cell refinement: APEX3; data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXT; program(s) used to refine structure: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); software used to prepare material for publication: publCIF^[231].

Spezielle Details

<i>Experimental.</i> dx = 40 mm, 1 deg., 13+1 runs, 2083 frames, 12/18/24 sec./frame
<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Tabelle 190: Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	0.21743 (6)	0.48679 (11)	0.59610 (6)	0.0178 (2)
C11	0.14833 (7)	0.58613 (13)	0.57188 (7)	0.0176 (2)
C12	0.11977 (7)	0.68490 (14)	0.63244 (8)	0.0224 (3)
H12	0.1452	0.6836	0.6941	0.027*
C13	0.05451 (8)	0.78506 (15)	0.60351 (8)	0.0271 (3)
H13	0.0358	0.8532	0.6449	0.033*
C14	0.01684 (7)	0.78491 (15)	0.51366 (9)	0.0257 (3)
H14	-0.0287	0.8519	0.4939	0.031*
C15	0.04486 (7)	0.68800 (14)	0.45199 (8)	0.0220 (3)

Experimenteller Teil

H15	0.0186	0.6892	0.3905	0.026*
C16	0.11125 (7)	0.58951 (13)	0.48039 (7)	0.0179 (2)
O17	0.14413 (5)	0.49091 (10)	0.42617 (5)	0.02328 (19)
C17	0.10685 (8)	0.48897 (16)	0.33287 (8)	0.0269 (3)
H17A	0.0480	0.4555	0.3270	0.040*
H17B	0.1383	0.4193	0.3000	0.040*
H17C	0.1087	0.5908	0.3077	0.040*
C2	0.22024 (6)	0.39452 (13)	0.66144 (7)	0.0161 (2)
C21	0.15193 (7)	0.37773 (14)	0.71449 (7)	0.0201 (2)
N21	0.09594 (6)	0.37058 (14)	0.75276 (7)	0.0306 (3)
C3	0.29203 (6)	0.28640 (12)	0.68540 (7)	0.0151 (2)
N31	0.27864 (6)	0.17692 (11)	0.73551 (6)	0.0170 (2)
C31	0.34236 (7)	0.06203 (13)	0.76617 (7)	0.0188 (2)
H31	0.3954	0.0837	0.7415	0.023*
C32	0.30700 (8)	-0.09138 (14)	0.73294 (9)	0.0266 (3)
H32A	0.3489	-0.1701	0.7529	0.040*
H32B	0.2553	-0.1119	0.7577	0.040*
H32C	0.2941	-0.0909	0.6669	0.040*
C33	0.36003 (7)	0.06575 (14)	0.86934 (8)	0.0233 (3)
H33A	0.4027	-0.0105	0.8916	0.035*
H33B	0.3809	0.1661	0.8897	0.035*
H33C	0.3078	0.0441	0.8928	0.035*
N4	0.36806 (5)	0.32124 (10)	0.65120 (6)	0.0151 (2)
C41	0.42258 (7)	0.44725 (13)	0.69406 (7)	0.0181 (2)
H41	0.4822	0.4097	0.7047	0.022*
C42	0.41896 (7)	0.58214 (14)	0.63057 (8)	0.0230 (3)
H42A	0.4550	0.6633	0.6599	0.034*
H42B	0.4389	0.5516	0.5750	0.034*
H42C	0.3606	0.6184	0.6160	0.034*
C43	0.40055 (8)	0.49052 (15)	0.78529 (8)	0.0245 (3)
H43A	0.4374	0.5731	0.8113	0.037*
H43B	0.3415	0.5234	0.7777	0.037*
H43C	0.4086	0.4029	0.8257	0.037*
C5	0.39967 (7)	0.23464 (13)	0.58837 (7)	0.0170 (2)
O5	0.47158 (5)	0.25558 (10)	0.57304 (5)	0.02295 (19)
C51	0.34502 (7)	0.11468 (13)	0.53872 (7)	0.0180 (2)
C52	0.26001 (7)	0.13781 (14)	0.50292 (7)	0.0215 (2)
H52	0.2338	0.2319	0.5112	0.026*
C53	0.21403 (8)	0.02233 (16)	0.45519 (8)	0.0277 (3)
H53	0.1561	0.0374	0.4313	0.033*
C54	0.25216 (8)	-0.11476 (15)	0.44219 (8)	0.0289 (3)
H54	0.2201	-0.1940	0.4105	0.035*
C55	0.33728 (8)	-0.13617 (14)	0.47557 (8)	0.0260 (3)
H55	0.3637	-0.2293	0.4656	0.031*
C56	0.38357 (8)	-0.02215 (14)	0.52333 (7)	0.0213 (2)
H56	0.4419	-0.0370	0.5458	0.026*

Experimenteller Teil

Tabelle 191: Atomare Auslenkungsparameter (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0163 (4)	0.0181 (5)	0.0188 (5)	0.0015 (4)	0.0025 (3)	0.0003 (4)
C11	0.0137 (5)	0.0168 (6)	0.0229 (6)	0.0004 (4)	0.0045 (4)	0.0036 (4)
C12	0.0233 (6)	0.0223 (6)	0.0215 (6)	0.0015 (5)	0.0041 (5)	-0.0011 (5)
C13	0.0280 (6)	0.0244 (7)	0.0302 (6)	0.0062 (5)	0.0087 (5)	-0.0047 (5)
C14	0.0203 (6)	0.0233 (6)	0.0335 (7)	0.0078 (5)	0.0041 (5)	0.0015 (5)
C15	0.0176 (5)	0.0239 (6)	0.0239 (6)	0.0023 (5)	0.0014 (4)	0.0030 (5)
C16	0.0151 (5)	0.0172 (6)	0.0224 (6)	0.0001 (4)	0.0059 (4)	0.0008 (4)
O17	0.0228 (4)	0.0270 (5)	0.0198 (4)	0.0085 (3)	0.0028 (3)	-0.0018 (3)
C17	0.0265 (6)	0.0321 (7)	0.0212 (6)	0.0048 (5)	0.0015 (5)	-0.0044 (5)
C2	0.0139 (5)	0.0181 (6)	0.0162 (5)	-0.0012 (4)	0.0024 (4)	-0.0020 (4)
C21	0.0161 (5)	0.0230 (6)	0.0202 (5)	0.0032 (4)	0.0003 (4)	0.0043 (5)
N21	0.0213 (5)	0.0411 (7)	0.0306 (6)	0.0061 (5)	0.0083 (4)	0.0123 (5)
C3	0.0140 (5)	0.0167 (5)	0.0142 (5)	-0.0006 (4)	0.0012 (4)	-0.0021 (4)
N31	0.0168 (4)	0.0176 (5)	0.0165 (4)	0.0000 (4)	0.0023 (3)	-0.0006 (4)
C31	0.0184 (5)	0.0177 (6)	0.0212 (6)	0.0032 (4)	0.0061 (4)	0.0036 (4)
C32	0.0337 (7)	0.0186 (6)	0.0291 (6)	-0.0004 (5)	0.0102 (5)	0.0005 (5)
C33	0.0239 (6)	0.0253 (6)	0.0209 (6)	0.0038 (5)	0.0048 (4)	0.0052 (5)
N4	0.0134 (4)	0.0154 (5)	0.0164 (4)	-0.0005 (3)	0.0022 (3)	0.0003 (3)
C41	0.0152 (5)	0.0174 (6)	0.0211 (5)	-0.0024 (4)	0.0013 (4)	-0.0009 (4)
C42	0.0230 (6)	0.0187 (6)	0.0275 (6)	-0.0027 (5)	0.0050 (5)	0.0013 (5)
C43	0.0280 (6)	0.0241 (6)	0.0210 (6)	-0.0068 (5)	0.0026 (5)	-0.0038 (5)
C5	0.0173 (5)	0.0165 (5)	0.0170 (5)	0.0029 (4)	0.0027 (4)	0.0036 (4)
O5	0.0171 (4)	0.0243 (4)	0.0290 (4)	0.0002 (3)	0.0084 (3)	-0.0011 (4)
C51	0.0206 (5)	0.0195 (6)	0.0148 (5)	-0.0001 (4)	0.0060 (4)	0.0019 (4)
C52	0.0213 (5)	0.0251 (6)	0.0188 (5)	0.0012 (5)	0.0051 (4)	-0.0023 (5)
C53	0.0224 (6)	0.0382 (8)	0.0230 (6)	-0.0052 (5)	0.0047 (5)	-0.0059 (5)
C54	0.0373 (7)	0.0289 (7)	0.0224 (6)	-0.0126 (6)	0.0105 (5)	-0.0071 (5)
C55	0.0404 (7)	0.0188 (6)	0.0211 (6)	-0.0003 (5)	0.0115 (5)	-0.0003 (5)
C56	0.0260 (6)	0.0210 (6)	0.0179 (5)	0.0031 (5)	0.0065 (4)	0.0023 (4)

Tabelle 192: Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$).

N1—C2	1.2719 (14)	C32—H32C	0.9800
N1—C11	1.4150 (14)	C33—H33A	0.9800
C11—C12	1.3922 (16)	C33—H33B	0.9800
C11—C16	1.4059 (16)	C33—H33C	0.9800
C12—C13	1.3861 (17)	N4—C5	1.3757 (14)
C12—H12	0.9500	N4—C41	1.4962 (14)
C13—C14	1.3859 (18)	C41—C43	1.5197 (16)
C13—H13	0.9500	C41—C42	1.5231 (16)
C14—C15	1.3901 (17)	C41—H41	1.0000
C14—H14	0.9500	C42—H42A	0.9800
C15—C16	1.3883 (16)	C42—H42B	0.9800
C15—H15	0.9500	C42—H42C	0.9800
C16—O17	1.3580 (14)	C43—H43A	0.9800
O17—C17	1.4313 (14)	C43—H43B	0.9800

Experimenteller Teil

C17—H17A	0.9800	C43—H43C	0.9800
C17—H17B	0.9800	C5—O5	1.2271 (13)
C17—H17C	0.9800	C5—C51	1.4959 (16)
C2—C21	1.4649 (15)	C51—C56	1.3959 (16)
C2—C3	1.4952 (15)	C51—C52	1.3970 (16)
C21—N21	1.1451 (15)	C52—C53	1.3889 (17)
C3—N31	1.2666 (14)	C52—H52	0.9500
C3—N4	1.4329 (13)	C53—C54	1.3866 (19)
N31—C31	1.4618 (14)	C53—H53	0.9500
C31—C32	1.5233 (17)	C54—C55	1.3887 (19)
C31—C33	1.5300 (16)	C54—H54	0.9500
C31—H31	1.0000	C55—C56	1.3818 (17)
C32—H32A	0.9800	C55—H55	0.9500
C32—H32B	0.9800	C56—H56	0.9500
C2—N1—C11	121.62 (9)	C31—C33—H33B	109.5
C12—C11—C16	119.59 (10)	H33A—C33—H33B	109.5
C12—C11—N1	123.36 (10)	C31—C33—H33C	109.5
C16—C11—N1	116.92 (10)	H33A—C33—H33C	109.5
C13—C12—C11	120.60 (11)	H33B—C33—H33C	109.5
C13—C12—H12	119.7	C5—N4—C3	123.90 (9)
C11—C12—H12	119.7	C5—N4—C41	117.06 (8)
C14—C13—C12	119.42 (11)	C3—N4—C41	118.56 (8)
C14—C13—H13	120.3	N4—C41—C43	111.71 (9)
C12—C13—H13	120.3	N4—C41—C42	110.77 (9)
C13—C14—C15	120.85 (11)	C43—C41—C42	112.15 (10)
C13—C14—H14	119.6	N4—C41—H41	107.3
C15—C14—H14	119.6	C43—C41—H41	107.3
C16—C15—C14	119.87 (11)	C42—C41—H41	107.3
C16—C15—H15	120.1	C41—C42—H42A	109.5
C14—C15—H15	120.1	C41—C42—H42B	109.5
O17—C16—C15	124.95 (10)	H42A—C42—H42B	109.5
O17—C16—C11	115.42 (10)	C41—C42—H42C	109.5
C15—C16—C11	119.62 (10)	H42A—C42—H42C	109.5
C16—O17—C17	117.01 (9)	H42B—C42—H42C	109.5
O17—C17—H17A	109.5	C41—C43—H43A	109.5
O17—C17—H17B	109.5	C41—C43—H43B	109.5
H17A—C17—H17B	109.5	H43A—C43—H43B	109.5
O17—C17—H17C	109.5	C41—C43—H43C	109.5
H17A—C17—H17C	109.5	H43A—C43—H43C	109.5
H17B—C17—H17C	109.5	H43B—C43—H43C	109.5
N1—C2—C21	123.38 (10)	O5—C5—N4	120.57 (10)
N1—C2—C3	121.66 (9)	O5—C5—C51	120.39 (10)
C21—C2—C3	114.82 (9)	N4—C5—C51	119.04 (9)
N21—C21—C2	176.07 (12)	C56—C51—C52	119.64 (11)
N31—C3—N4	127.95 (10)	C56—C51—C5	117.29 (10)
N31—C3—C2	115.68 (9)	C52—C51—C5	122.94 (10)

Experimenteller Teil

N4—C3—C2	116.34 (9)	C53—C52—C51	119.57 (11)
C3—N31—C31	122.76 (9)	C53—C52—H52	120.2
N31—C31—C32	108.22 (9)	C51—C52—H52	120.2
N31—C31—C33	107.95 (9)	C54—C53—C52	120.46 (12)
C32—C31—C33	110.39 (10)	C54—C53—H53	119.8
N31—C31—H31	110.1	C52—C53—H53	119.8
C32—C31—H31	110.1	C53—C54—C55	119.93 (12)
C33—C31—H31	110.1	C53—C54—H54	120.0
C31—C32—H32A	109.5	C55—C54—H54	120.0
C31—C32—H32B	109.5	C56—C55—C54	120.07 (12)
H32A—C32—H32B	109.5	C56—C55—H55	120.0
C31—C32—H32C	109.5	C54—C55—H55	120.0
H32A—C32—H32C	109.5	C55—C56—C51	120.27 (11)
H32B—C32—H32C	109.5	C55—C56—H56	119.9
C31—C33—H33A	109.5	C51—C56—H56	119.9
C2—N1—C11—C12	54.19 (16)	N31—C3—N4—C5	68.16 (15)
C2—N1—C11—C16	-129.87 (11)	C2—C3—N4—C5	-113.78 (11)
C16—C11—C12—C13	0.78 (18)	N31—C3—N4—C41	-103.71 (13)
N1—C11—C12—C13	176.61 (11)	C2—C3—N4—C41	74.36 (12)
C11—C12—C13—C14	0.88 (19)	C5—N4—C41—C43	-156.28 (10)
C12—C13—C14—C15	-1.38 (19)	C3—N4—C41—C43	16.14 (13)
C13—C14—C15—C16	0.18 (19)	C5—N4—C41—C42	77.92 (12)
C14—C15—C16—O17	-179.53 (11)	C3—N4—C41—C42	-109.67 (11)
C14—C15—C16—C11	1.50 (17)	C3—N4—C5—O5	-167.69 (10)
C12—C11—C16—O17	178.96 (10)	C41—N4—C5—O5	4.28 (15)
N1—C11—C16—O17	2.86 (15)	C3—N4—C5—C51	12.49 (15)
C12—C11—C16—C15	-1.97 (16)	C41—N4—C5—C51	-175.54 (9)
N1—C11—C16—C15	-178.07 (10)	O5—C5—C51—C56	39.93 (15)
C15—C16—O17—C17	-0.22 (16)	N4—C5—C51—C56	-140.25 (10)
C11—C16—O17—C17	178.79 (10)	O5—C5—C51—C52	-135.85 (12)
C11—N1—C2—C21	2.71 (17)	N4—C5—C51—C52	43.98 (15)
C11—N1—C2—C3	178.19 (10)	C56—C51—C52—C53	2.31 (16)
N1—C2—C3—N31	-163.15 (10)	C5—C51—C52—C53	177.99 (10)
C21—C2—C3—N31	12.70 (14)	C51—C52—C53—C54	-0.63 (18)
N1—C2—C3—N4	18.54 (15)	C52—C53—C54—C55	-1.22 (18)
C21—C2—C3—N4	-165.61 (9)	C53—C54—C55—C56	1.36 (18)
N4—C3—N31—C31	-1.16 (17)	C54—C55—C56—C51	0.35 (17)
C2—C3—N31—C31	-179.23 (9)	C52—C51—C56—C55	-2.19 (16)
C3—N31—C31—C32	-120.70 (11)	C5—C51—C56—C55	-178.10 (10)
C3—N31—C31—C33	119.82 (11)		

Tabelle 193: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C15—H15 \cdots N21 ⁱ	0.95	2.65	3.5439 (16)	158
C42—H42C \cdots N1	0.98	2.55	3.2998 (15)	133
C43—H43A \cdots O5 ⁱⁱ	0.98	2.63	3.5790 (15)	163

Symmetry codes: (i) -x, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, y+1/2, -z+3/2.

5 Zusammenfassung

Zurückblickend kann in der vorliegenden Arbeit die Synthese neuer Sydnonimin-Derivate durch Syntheserouten frei von HCN und Formaldehyd gezeigt werden (Abschnitt 2.1). Bei der salzsauren Ringschlussreaktion stellt sich die Verwendung im Handel erhältlicher, wasserfreier methanolischer Salzsäure als präparativ effektivste Synthesemethode heraus. Aber auch das Einleiten von gasförmiger Salzsäure in THF- oder Diethyletherlösungen der Nitrosoacetonitril-Ausgangsverbindungen kann zur Realisierung der Ringschlussreaktion genutzt werden.

Die Sydnonimin-Hydrochloride können dann am N6-Stickstoffatom mit entsprechenden Säurechloriden acyliert und stabilisiert werden.

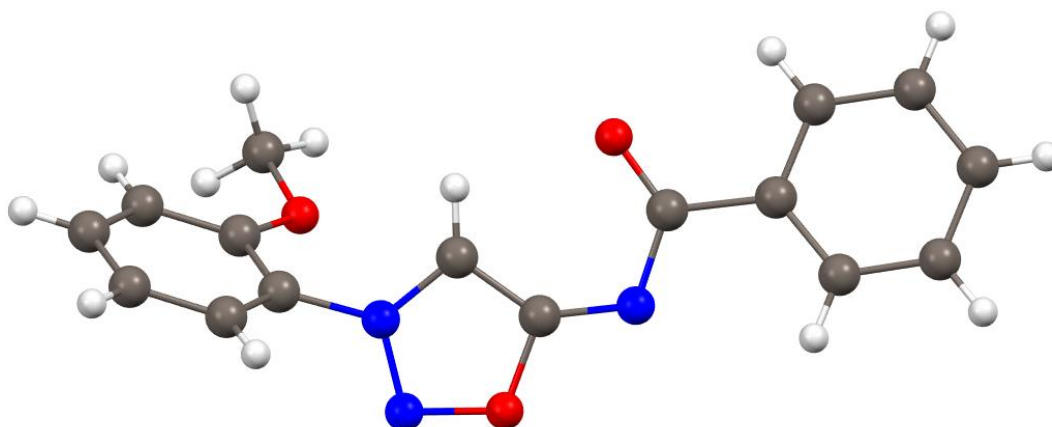
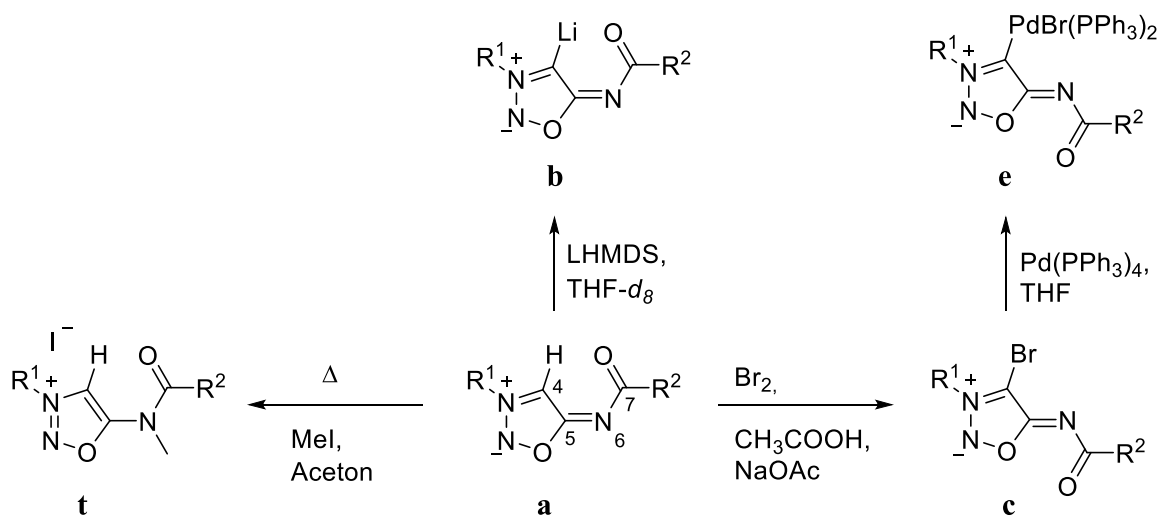


Abbildung 37: Struktur der Sydnonimine am Beispiel der Kristallstruktur des Sydnonimins **34**.

Sydnonimine (**a**) lassen sich als konjugierte mesomere Betaine (CMB) klassifizieren und zeichnen sich durch eine Vielzahl an mesomeren Grenzstrukturen aus. Das delokalisierte π -Elektronensystem wird mittels röntgenkristallographischer Strukturanalyse ausführlich charakterisiert und mit Bindungslängen aus der Literatur verglichen. Dabei kann erarbeitet werden, dass der Oxadiazolring mit dem in Konjugation stehenden, exocyclischen Benzamidfragment planar in einer Ebene steht. Der aromatische Charakter des Oxadiazolrings stabilisiert das heteroatomreiche Ringfragment und kann so Ringöffnungen und Stickstoffmonoxid-Abspaltungen unterdrücken. Bindungslänge und IR-Valenzschwingung deuten auf einen erhöhten Imincharakter der C5-N6-Einheit hin (130.8-132.6 pm Bindungslänge, 1528-1536 cm^{-1} Iminbande). Diese treten vorzugsweise als *E*-Isomer auf und werden durch Wasserstoffbrückenbindungen des Carbonylsauerstoffatoms mit dem Ringproton fixiert (C4-H—O7: 228-246 pm).

Zusammenfassung

Folgend soll eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen und der gewonnenen Erkenntnisse gegeben werden. Der erste Teil kann **Schema 112** entnommen werden:



Schema 112: Reaktionsübersicht der Sydnonimine (Teil 1).

Zunächst kann erstmals die lithiierte Sydnon- und Sydnonimincarben-Spezies (**b**) in NMR-kontrollierten Deprotonierungsreaktionen nachgewiesen werden (Abschnitt 2.2). Die Wahl des Lösungsmittels und der Base nimmt dabei eine essentielle Rolle bei der Erzeugung und Stabilisierung der Carbene ein. Lösungsmittel mit aciden Wasserstoffatomen (z. B. Acetonitril) führen zur Reprotonierung, respektive Redeutierungen. Als geeignete Solventien können THF und Diethylether identifiziert werden.

Auch zeigt sich, dass Lithiumbasen von zentraler Bedeutung für die Stabilisierung der deprotonierten Sydnonimin-Intermediate sind. Mittels ^7Li -NMR-Spektroskopie kann der kovalente Bindungscharakter dargelegt werden, wohingegen Kaliumbasen zur Zersetzung führen. Als nicht-nucleophile Lithiumbase erweist sich LHMDS als präparativ wertvoll.

Die erhaltenen Informationen helfen dabei, optimale Reaktionsbedingungen für die Carbenbildung und anschließende Abfangreaktionen zu finden. Dabei erweist sich eine Deprotonierung in THF (*abs.*) mit LHMDS bei Raumtemperatur als idealer Ausgangspunkt zur quantitativen Carbenbildung. Anschließend können Reaktionstemperaturen und Reagenzienzugaben individuell variiert werden.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des C4-Kohlenstoffatoms erfährt bei der Lithium-stabilisierten Carbenbildung eine Tieffeldverschiebung von ca. 50 ppm.

Sydnonimincarbene sind unter inerten Bedingungen mehrere Wochen stabil und können durch Zugabe von H_2O ohne jegliche Anzeichen von Zersetzungen vollständig in die entsprechenden

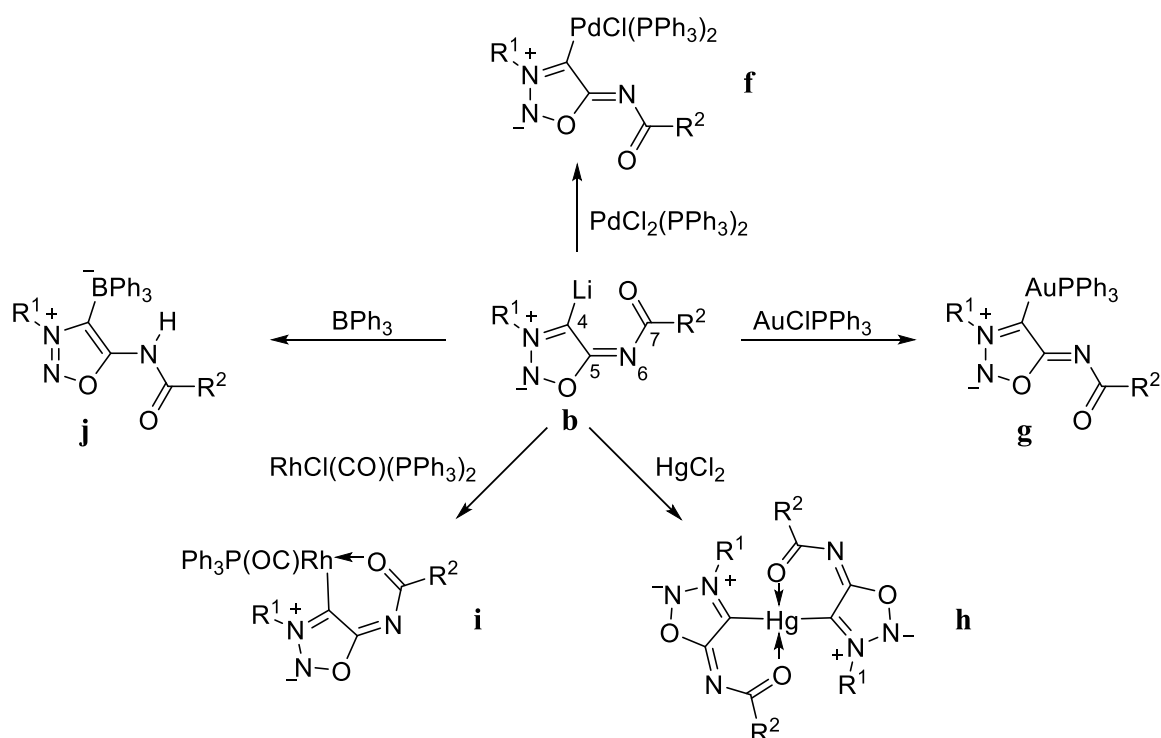
Sydnonimine reprotoniert werden.

Weiterhin lassen sich Sydnonimine, analog zu Sydnonen^[101], in C4-Position bromieren (c) (Abschnitt 2.3), um anschließend oxidative Additionen an Pd(PPh₃)₄ durchzuführen (e) (Abschnitt 2.5.1). Interessanterweise zeigen röntgenkristallographische Untersuchungen, dass sich – ausgehend von Sydnonimininen mit -I-Substituenten in N3-Position – Halogen-Mischfraktionen am Palladiumzentralatom ergeben (Bromid und Chlorid). Die Chlorid-Quelle ist dabei nicht eindeutig identifizierbar.

Zusätzlich können dimere Palladiumkomplexe des Molsidomins nachgewiesen werden, bei denen das C4- und das N6-Stickstoffatom zweizählig koordinieren. Der erhöhte nucleophile Charakter des Molsidomin-Stickstoffatoms kann dabei Triphenylphosphin-Liganden verdrängen.

Die Nucleophilie des N6-Stickstoffatoms kann durch Methylierungsreaktionen weiter untersucht werden (t). Als Modellreaktion wird die Methylierung mit Methyljodid in Aceton unter Rückfluss durchgeführt (Abschnitt 2.7). Bei der Verwendung von Aryl-Substituenten als R¹ und R² findet keine Reaktion statt. Lediglich wenn beide Reste elektronenschiebende Effekte besitzen (R¹ = Morph/Cy; R² = OEt), kann eine Methylierung mittels Methyljodid beobachtet werden. Der Einsatz von Methyltriflat hingegen führt – unabhängig von Substituenteneinflüssen – stets zu einer Methylierung am N6-Stickstoffatom.^[186]

Nun soll eine Übersicht über die Abfangreaktionen der Sydnonimincarben-Intermediate folgen:



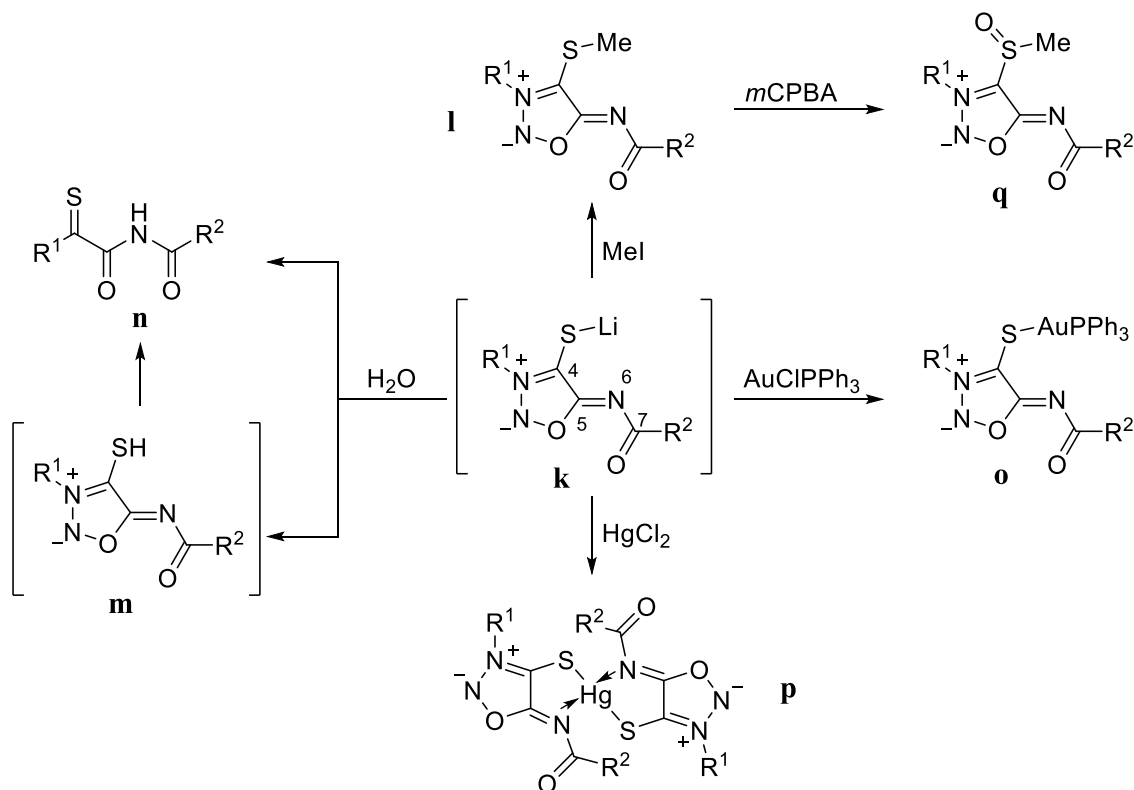
Schema 113: Reaktionsübersicht der Sydnonimine (Teil 2).

Es kann erstmals gezeigt werden, dass die anionischen Sydnonimincarbene mit Übergangsmetallchloriden umgesetzt werden können (Abschnitt 2.5). Dabei werden neue Palladium-, Gold-, Quecksilber- und Rhodiumkomplexe (**f-i**) erhalten, bei denen Kohlenstoff-Metallbindungen mit kovalentem Bindungscharakter hergestellt werden. Das Carben fungiert unter Substitution eines Chlorids ausschließlich als anionischer Ligand.

Zusätzlich lässt sich anhand von Quecksilberkomplexen (**h**) zeigen, dass das Carbonylsauerstoffatom in der Lage ist, als neutraler Ligand an das Metallzentrum zu koordinieren (Abschnitt 2.5.4). Somit sind Sydnonimine als zweizählige Liganden einsetzbar. Die Übergangsmetallkomplexe werden röntgenkristallographisch nachgewiesen und untersucht.

Auch Organoboran-Addukte (**j**) können hergestellt und röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abschnitt 2.5.6). Strukturell ist dabei ein Konjugationsbruch zum exocyclischen Benzamid-Fragment zu beobachten. Es wird ein kreuzkonjugiertes mesomeres Oxadiazol-Betain (CCMB) erhalten (**Schema 113**).

Neben Übergangmetallsalzen können weiterhin Abfangreaktionen mit elementaren Chalkogenen realisiert werden (Abschnitt 2.6). Dabei wird gezeigt, dass wässriges Aufarbeiten der intermediären Lithiumthiolate (**k**) zu einer Destabilisierung des Ringgerüsts führt (**m**). Nur die freie Morpholinyl-Stickstoffvalenz des Molsidomins kann mittels intramolekularer Umlagerung und einhergehender Ringöffnung zur Produktbildung (**n**) führen (Abschnitt 2.6.1).

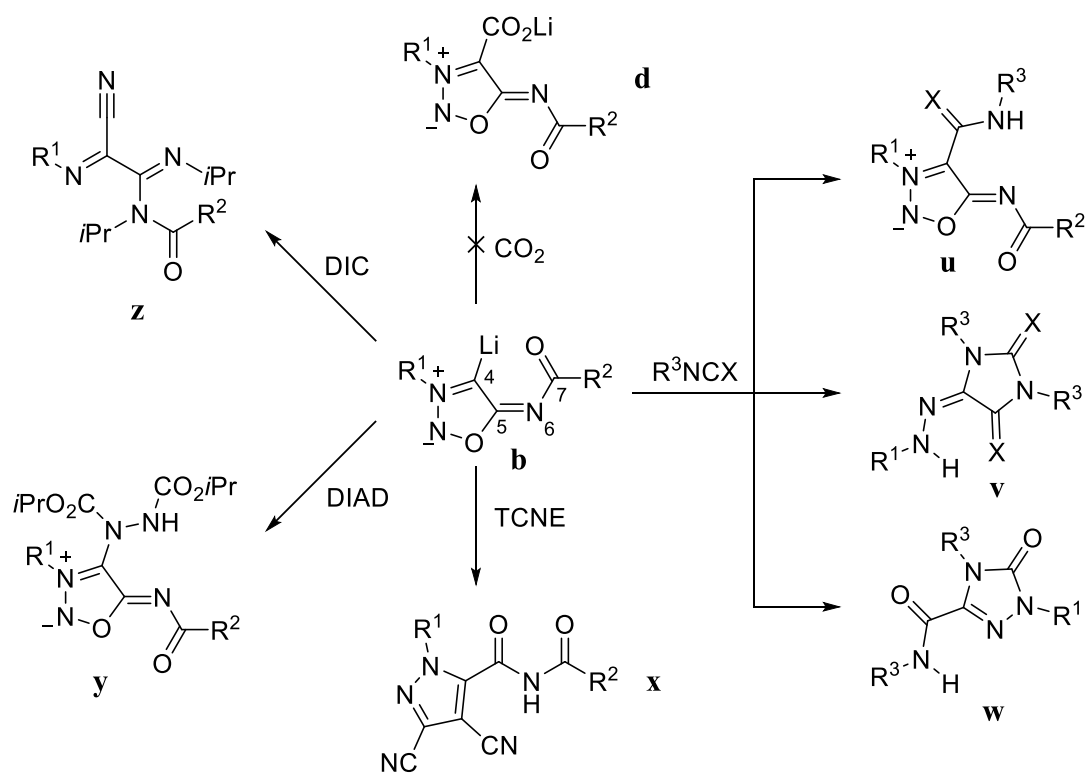


Schema 114: Reaktionsübersicht der Sydnonimine (Teil 3).

Um eine Zersetzung der Sydnoniminthiolate zu verhindern, kann *in situ* eine Stabilisierung durch Alkylierung (**I**) vorgenommen werden. Gleiches gilt für die entsprechenden synthetisierten Selenyl-Verbindungen (Abschnitt 2.6.2). Weitere Stabilisierungsmöglichkeiten bilden Metallhalogenide unter Ausbildung von Thiosydnonimin-Metallkomplexen (**o** & **p**). Hierbei lässt sich mittels Röntgenstrukturanalyse ebenfalls nachweisen, dass zweizählige Komplexe erhalten werden können. Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Quecksilberkomplexen (**Schema 113**) wird keine sechsgliedrige Koordination über das Carbonylsauerstoffatom, sondern eine fünfgliedrige durch das *N*6-Stickstoffatom belegt. Eine Oxidation der Sydnoniminmethylsulfide nach KAUFMANN^[183] zu den entsprechenden Sulfinylen (**q**) ermöglicht weiterhin das Einführen einer Abgangsgruppe, um so den Zugang zu nucleophilen Substitutionen zu realisieren. Dies erweitert das Reaktionsspektrum der

Sydnonimine in großem Umfang.

Zu guter Letzt können Abfangreaktionen mit Kohlenstoff- und Stickstoffelektrophilen realisiert werden (Abschnitt 2.8):



Schema 115: Reaktionsübersicht der Sydnonimine (Teil 4).

Im Gegensatz zu Sydnonen^[11] ist eine Carboxylierung (**d**) der Sydnonimine nicht zu erreichen (Abschnitt 2.4). Dahingegen bilden Isocyanate und Isothiocyanate ein breites Reaktionsspektrum bei der Umsetzung mit Sydnonimincarbenen (Abschnitt 2.8.1).

Interessanterweise kann erarbeitet werden, dass die *N*3-Substituenteneinflüsse wesentlich zur spezifischen Produktbildung beitragen. Während das Cyclohexylsydnonimin **36** zum 4-Carbamoylsydnonimin (**u**) reagiert, zeigen Methoxyphenyl- und Chlorphenylreste eine Ringtransformation zu farbtintensiven Hydrazon-Derivaten (**v**).

Besonders bemerkenswert ist das Reaktionsverhalten des Chlorphenylsydnonimins **38**. Obwohl die weniger reaktiven Arylisothiocyanate ausschließlich zur Hydrazonbildung (**v**) führen, werden bei Temperaturen oberhalb von -10 °C auch Triazolone-Derivate (**w**) erhalten. Um dennoch die entsprechenden Hydrazone (**v**) zu synthetisieren, kann bei tiefen Temperaturen mit Wasser gequenchet werden. Nähere Untersuchungen zeigen, dass das isolierte Hydrazone **126** zum Triazolone **124** umgesetzt werden kann. Dafür ist, neben LHMDs, die Zugabe von Tolylisocyanat unabdingbar. Dies ermöglicht weitere mechanistische Einblicke in das sensible Reaktandensystem.

Zusammenfassung

Hervorzuheben ist weiterhin die reduktive Cycloaddition der Sydnonimincarbene mit Tetracyanoethylen (TCNE) zu Cyanopyrazolen (**x**) und die Ringtransformation unter intramolekularer Umlagerung zu *Bisiminonitrilen* (**z**), ausgehend von Diisopropylcarbodiimid (DIC).

Hinzuzufügen ist, dass jegliche Ringtransformationen und Cycloadditionen ohne die voranschreitende Deprotonierung nicht ablaufen. Die protonentragenden Sydnonimine zeigen auch bei erhöhten Temperaturen keine Reaktivität gegenüber den dipolarophilen Reagenzien. Abschließend wird der nucleophile Angriff an das Stickstoffatom des Diisopropylazodicarboxylats (DIAD) gezeigt (**y**). Die erhaltenen Tautomerengemische werden in NMR-kontrollierten Temperaturexperimenten gesondert untersucht und charakterisiert.

Die besondere Aufmerksamkeit, die den Sydnonimininen im Bereich der pharmazeutischen Wirkstoffentwicklung zukommt, gibt Anlass, auch die neuen Produkte dieser Arbeit ausgiebig auf Zytotoxizität und antimikrobielle Wirkung testen zu lassen. Dabei zeichnen sich besonders die Sydnonimin- sowie Thiosydnonimin-Goldkomplexe mit hoher biologischer Aktivität aus.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Schmidt, *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 653.
- [2] E. Fischer, *Liebigs Ann.* **1882**, 212, 316.
- [3] Y. Kushi, Q. Fernando, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1240.
- [4] A. R. Katritzky, *Chem. Ind.* **1955**, 521.
- [5] J. C. Earl, A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* **1935**, 899.
- [6] W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* **1949**, 307.
- [7] W.D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2239.
- [8] A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, *Chemistry of the heterocyclic N-oxides*, Acad. Press, London, **1971**.
- [9] K. T. Potts, P. M. Murphy, W. R. Kuehnling, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2889.
- [10] A. Schmidt, N. Münster, A. Dreger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 2790; *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 2851.
- [11] A.-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, M. Nieger, T. Földes, I. Pápai, M. Gjika, A. Adam, A. Schmidt, *Tetrahedron* **2018**, 74, 2092.
- [12] A. Schmidt, L. Merkel, W. Eisfeld, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2124.
- [13] a) S. Batsyts, F. J. Ramírez, J. Casado, J. C. Namyslo, A. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **2018**, 73, 481; b) A. Schmidt, T. Habeck, M. K. Kindermann, M. Nieger, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5977; c) A. Schmidt, A. Beutler, T. Habeck, T. Mordhorst, B. Snovydyovych, *Synthesis* **2006**, 11, 1882.
- [14] a) C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **2013**, 69, 4146; b) C. A. Ramsden, W. P. Oziminski, *Tetrahedron* **2014**, 70, 7158; c) C. A. Ramsden, W. P. Oziminski, *Tetrahedron* **2015**, 71, 6846.
- [15] A. Schmidt, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2003**, 85, 67.
- [16] J. Buddrus, B. Schmidt, *Grundlagen der organischen Chemie*, 4. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2011**.
- [17] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [18] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, 2. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [19] I. Shavitt, *Tetrahedron* **1985**, 41, 1531.
- [20] a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39; b) H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2861; c) E. Wenkert, L. L. Davis, B. L. Mylari, M. F. Solomon, R. R. Da Silva, S. Shulman, R. J. Warnet, P. Ceccherelli,

- M. Curini, R. Pellicciari, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3242; d) M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 704; e) D. F. Taber, E. H. Petty, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4808.
- [21] a) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2008**, 64, 7041; b) H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie. Chemie-Basiswissen II*, 6. Aufl., Springer Berlin, Berlin, **2008**.
- [22] a) F. Arndt, B. Eistert, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1935**, 68, 200; b) C. Huggett, R. T. Arnold, T. I. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 3043; c) W. Kirmse, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2193.
- [23] a) W. R. Bamford, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735; b) J. H. Bayless, L. Friedman, F. B. Cook, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 531; c) A. Nickon, P. J. St. Zurer, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4685; d) A. Nickon, J. K. Bronfenbrenner, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2022.
- [24] a) K. Reimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 423; b) K. Reimer, F. Tiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 1268; c) H. Wynberg, *Chem. Rev.* **1960**, 60, 169; d) H. Wynberg, E. W. Meijer, *Org. React.* **2005**, 9, 1.
- [25] a) H. E. Simmons, R. d. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5323; b) H. E. Simmons, R. d. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4256; c) A. B. Charette, A. Beauchemin, *Org. React.* **2003**, 188, 1.
- [26] L. Kürti, B. Czakó, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*, 1. Aufl., Elsevier Acad. Press, Amsterdam, **2009**.
- [27] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485.
- [28] a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1762; b) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3719; c) A. Berkessel, S. Elfert, V. R. Yatham, J.-M. Neudörfl, N. E. Schlörer, J. H. Teles, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 12370; *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 12537.
- [29] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2389.
- [30] a) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 75; *Angew. Chem.*, **1962**, 74, 129; b) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141; *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 154.
- [31] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [32] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12742.
- [33] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. unserer Zeit* **1998**, 32, 6.
- [34] R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 755.
- [35] M. Albrecht, *Adv. Organomet. Chem.* **2014**, 62, 111.

- [36] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- [37] A. Schmidt, S. Wiechmann, C. F. Otto, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2016**, *119*, 143.
- [38] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [39] a) A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027;
b) A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [40] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241.
- [41] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021; *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1119.
- [42] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. Henrique Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019.
- [43] a) J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333; b) R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121; *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 1211; c) Y.-G. Lee, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 1027.
- [44] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365.
- [45] a) A. Dreger, M. Nieger, M. Drafz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **2012**, *67*, 359; b) A. Schmidt, A. Dreger, *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 2897.
- [46] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556.
- [47] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller Robert, H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274.
- [48] a) G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 4759; *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 4869; b) P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534; c) M. T. Berry, D. Castrejon, J. E. Hein, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3676.
- [49] L.-A. Schaper, X. Wei, P. J. Altmann, K. Öfele, A. Pöthig, M. Drees, J. Mink, E. Herdtweck, B. Bechlars, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7031.
- [50] E. Stander-Grobler, O. Schuster, C. E. Strasser, M. Albrecht, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2776.
- [51] D. Mendoza-Espinosa, G. Ung, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10614.
- [52] O. Schuster, H. G. Raubenheimer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7997.

- [53] a) Y. Han, H. V. Huynh, *Chem. Commun.* **2007**, 1089; b) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 5411; *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 5491.
- [54] H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Dalton Trans.* **2008**, 1265.
- [55] E. Stander-Grobler, O. Schuster, G. Heydenrych, S. Cronje, E. Tosh, M. Albrecht, G. Frenking, H. G. Raubenheimer, *Organometallics* **2010**, 29, 5821.
- [56] C. E. Strasser, E. Stander-Grobler, O. Schuster, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1905.
- [57] S. Bastin, C. Barthes, N. Lugan, G. Lavigne, V. César, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2216.
- [58] A. Nasr, A. Winkler, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 316, 68.
- [59] R. W. Alder, M. E. Blake, *Chem. Commun.* **1997**, 1513.
- [60] A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17624.
- [61] C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 227.
- [62] M. Liu, M. Nieger, A. Schmidt, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 477.
- [63] M. Liu, J. C. Namyslo, M. Nieger, M. Polamo, A. Schmidt, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, 12, 2673.
- [64] V. César, J.-C. Tourneux, N. Vujkovic, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2349.
- [65] M. Jonek, J. Diekmann, C. Ganter, *Chemistry* **2015**, 21, 15759.
- [66] M. G. Hobbs, C. J. Knapp, P. T. Welsh, J. Borau-Garcia, T. Ziegler, R. Roesler, *Chemistry* **2010**, 16, 14520.
- [67] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11286.
- [68] V. César, C. Barthes, Y. C. Farré, S. V. Cuisiat, B. Y. Vacher, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7373.
- [69] S. Kronig, E. Theuergarten, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 3240; *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 3294.
- [70] a) C. Prankevicus, D. W. Stephan, *Chemistry* **2014**, 20, 6597; b) Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14370; c) A. Jana, R. Azhakar, G. Tavčar, H. W. Roesky, I. Objartel, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3686; d) E. L. Kolychev, S. Kronig, K. Brandhorst, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12448.
- [71] a) T. Hölzel, M. Otto, H. Buhl, C. Ganter, *Organometallics* **2017**, 36, 4443; b) K.

- Schwedtmann, R. Schoemaker, F. Hennersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Weiss, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 11384; c) V. Regnier, Y. Planet, C. E. Moore, J. Pecaut, C. Philouze, D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, 56, 1031; *Angew. Chem.*, **2017**, 129, 1051; d) M. Ruamps, N. Lugan, V. César, *Organometallics* **2017**, 36, 1049; e) P. Brüggemann, M. Wahl, S. Schwengers, H. Buhl, C. Ganter, *Organometallics* **2018**, 37, 4276.
- [72] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9457.
- [73] G. Frison, A. Sevin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 113, 1692.
- [74] L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720.
- [75] a) U. Siemeling, H. Memczak, C. Bruhn, F. Vogel, F. Träger, J. E. Baio, T. Weidner, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2986; b) A. Tudose, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5356; c) H. Zhou, W.-Z. Zhang, C.-H. Liu, J.-P. Qu, X.-B. Lu, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8039.
- [76] A. Schmidt, A. Beutler, M. Albrecht, B. Snovydyovych, F. J. Ramírez, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 287.
- [77] M. Temprado, S. Majumdar, X. Cai, B. Captain, C. D. Hoff, *Struct. Chem.* **2013**, 24, 2059.
- [78] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 596.
- [79] F. Cisnetti, A. Gautier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 11976; *Angew. Chem.*, **2013**, 125, 12194.
- [80] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612.
- [81] K. Yan, C.-N. Lok, K. Bierla, C.-M. Che, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7691.
- [82] a) K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3859; b) V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619.
- [83] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [84] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.
- [85] a) A. Tudose, L. Delaude, B. André, A. Demonceau, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8529; b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320; c) R. H. Grubbs, T. M. Trnka, *Ruthenium in Organic Synthesis* **2005**, 153; d) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953; e) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168; f) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543.

- [86] H. C. Shen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3885.
- [87] a) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 3046; b) M. Hans, L. Delaude, J. Rodriguez, Y. Coquerel, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2758; c) Y. Suzuki, T. Toyota, F. Imada, M. Sato, A. Miyashita, *Chem. Commun.* **2003**, 1314; d) G. A. Grasa, T. Güveli, R. Singh, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2812; e) G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583; f) X.-L. Huang, L. He, P.-L. Shao, S. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 192; *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 198; g) T. E. Reynolds, C. A. Stern, K. A. Scheidt, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2581; h) Q. Zhao, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, J.-P. Goddard, E. Lacôte, *Chemistry* **2011**, *17*, 9911.
- [88] a) H. Stetter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 639; *Angew. Chem.*, **1976**, *88*, 695; b) J. Henrique Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 61.
- [89] R. Chandrasekhar, M. J. Nanjan, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2012**, *12*, 1359.
- [90] M. A. A. Moustafa, H. M. Eisa, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **1992**, 325, 397.
- [91] H. G. Pilli, C. Safak, U. Abbasoğlu, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **1993**, 326, 559.
- [92] M. A. Moustafa, M. M. Gineinah, M. N. Nasr, Bayoumi. Waleed A. H., *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem* **2004**, 337, 427.
- [93] M. A. Moustafa, M. N. Nasr, M. M. Gineinah, W. A. Bayoumi, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **2004**, 337, 164.
- [94] C. S. Dunkley, C. J. Thoman, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 2899.
- [95] W. H. Nyberg, C. C. Cheng, *J. Med. Chem.* **1965**, *8*, 531.
- [96] Y. Fang, C. Wu, R. C. Larock, F. Shi, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8840.
- [97] a) Y. Yang, C. Kuang, *Synthesis* **2015**, *47*, 2281; b) R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt, R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 48; *Angew. Chem.*, **1962**, *74*, 29; c) A. Padwa, E. M. Burgess, H. L. Gingrich, D. M. Roush, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 786; d) N. S. Rai, B. Kalluraya, B. Lingappa, S. Shenoy, V. G. Puranic, *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 1715; e) T. Wezeman, J. Comas-Barceló, M. Nieger, J. P. A. Harrity, S. Bräse, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1575.
- [98] D. L. Browne, J. P.A. Harrity, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 553.
- [99] V. N. Kalinin, S. F. Min, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 34.
- [100] H. Dickopp, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1830.
- [101] S. Wiechmann, T. Freese, M. H. H. Drafz, E. G. Hübner, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11822.

- [102] H. Kato, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, 32, 282.
- [103] A.-L. Lücke, *Dissertation - Institut für Organische Chemie: TU Clausthal* **2018**.
- [104] S. Wiechmann, *Dissertation - Institut für Organische Chemie: TU Clausthal* **2016**.
- [105] V. N. Kalinin, D. N. Pashchenko, F. M. She, *Mendeleev Commun.* **1992**, 2, 60.
- [106] H.-J. Tien, G.-M. Fang, S.-T. Lin, L.-L. Tien, *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, 39, 107.
- [107] a) V. N. Kalinin, F. M. She, V. N. Khandozhko, P. V. Petrovskii, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, 50, 525; b) L. N. Morozova, L. S. Isaeva, P. V. Petrovskii, D. N. Kravtsov, S. Fan Min, V. N. Kalinin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 381, 281; c) V. N. Kalinin, S. Fan Min, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 195.
- [108] a) K. Masuda, T. Okutani, *Tetrahedron* **1974**, 30, 409; b) T. Fuchigami, C.-S. Chen, T. Nonaka, M.-Y. Yen, H.-J. Tien, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 487.
- [109] S. N. Lebedev, I. A. Cherepanov, V. N. Kalinin, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, 51, 899.
- [110] a) L. B. Kier, D. Dhawan, M. J. Fregly, *J. Pharm. Sci.* **1964**, 53, 677; b) C. V. Greco, B. P. O'Reilly, *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, 9, 123; c) C. V. Greco, M. Pesce, J. M. Franco, *J. Heterocycl. Chem.* **1966**, 3, 391.
- [111] a) P. Brookes, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4409; b) H. Kato, M. Hashimoto, M. Ohta, *Nippon Kagaku Zasshi* **1957**, 78, 707.
- [112] H. U. Daeniker, J. Druey, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 2426.
- [113] H. U. Daeniker, J. Druey, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 2441.
- [114] a) S. Nešpůrek, J. Hašek, M. Šorm, K. Huml, J. Obrda, J. Lepiński, H. Chojnacki, *J. Mol. Struct.* **1982**, 82, 95; b) G. S. Puranik, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., C* **1967**, 1006; c) S. Aziz, J. G. Tillett, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 2855.
- [115] a) I. A. Cherepanov, N. V. Egorova, K. B. Nartinovich, V. N. Kalinin, *Dokl. Akad. Nauk* **2000**, 374, 64; b) I. A. Cherepanov, E. D. Savin, N. 'y. G. Frolova, M. O. Shishkova, I. A. Godovikov, K. Y. Suponitsky, K. A. Lyssenko, V. N. Kalinin, *Mendeleev Commun.* **2009**, 19, 320; c) I. A. Cherepanov, A. S. Samarskaya, R. G. Nosov, I. A. Godovikov, Y. V. Nelyubina, V. N. Kalinin, *Mendeleev Commun.* **2014**, 24, 386; d) A. S. Samarskaya, I. A. Cherepanov, I. A. Godovikov, V. N. Kalinin, *Dokl. Chem.* **2015**, 463, 199.
- [116] I. A. Cherepanov, S. N. Lebedev, A. S. Samarskaya, I. A. Godovikov, Y. V. Nelyubina, V. N. Kalinin, *Mendeleev Commun.* **2009**, 19, 322.
- [117] S. Bernard, D. Audisio, M. Riomet, S. Bregant, A. Sallustrau, L. Plougastel, E. Decuypere, S. Gabillet, R. A. Kumar, J. Elyian et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, 56, 15612; *Angew. Chem.*, **2017**, 129, 15818.
- [118] M. Riomet, E. Decuypere, K. Porte, S. Bernard, L. Plougastel, S. Kolodych, D. Audisio,

- F. Taran, *Chemistry* **2018**, *24*, 8535.
- [119] S. Araki, J. Mizuya, Y. Butsugan, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1045.
- [120] A. Lawson, D. H. Miles, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2865.
- [121] H.-U. Reissig, R. Zimmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 9708; *Angew. Chem.*, **2014**, *126*, 9864–9866.
- [122] S. N. Lebedev, I. A. Cherepanov, V. N. Kalinin, *Mendeleev Commun.* **2003**, *13*, 215.
- [123] D. J. St-Cyr, B. A. Arndtsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12366.
- [124] D. J. St-Cyr, M. S. T. Morin, F. Bélanger-Gariépy, B. A. Arndtsen, E. H. Krenske, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4261.
- [125] H. L. Gingrich, J. S. Baum, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1986**, 824, 731.
- [126] a) S. K. Bhosale, S. R. Deshpande, R. D. Wagh, *J. Chem. Pharm. Res.* **2012**, *4*, 1185; b) A. M. Abdulkader, M. Taher, N. I. N. Yusoff, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2017**, *9*, 1; c) V. G. Yashunskii, L. E. Kholodov, *Russ. Chem. Rev.* **1980**, *49*, 28; d) E. Ackermann, *Pharmazie* **1967**, *22*, 537; e) L. B. Kier, E. B. Roche, *J. Pharm. Sci.* **1967**, *56*, 149; f) M. Bös, W. Fleischhacker, *PharmuZ* **1984**, *13*, 51.
- [127] T. Naito, S. Nakagawa, K. Takahashi, K. Masuko, K. Fujisawa, *J. Antibiot.* **1968**, *21*, 290.
- [128] N. O. Corneli, F. Albota, C. C. Dragomirescu, M. D. Stanescu, *Farmacia* **2018**, *66*, 658.
- [129] G. Tegginamath, R. R. Kamble, P. P. Kattimani, S. B. Margankop, *Arab. J. Chem.* **2016**, *9*, S306-S312.
- [130] a) N. D. Thanh, H. T. Duc, V. T. Duyen, P. M. Tuong, N. van Quoc, *Chem. Cent. J.* **2015**, *9*, 60; b) V. K. Akbari, N. J. Chothani, Y. M. Patel, K. C. Patel, *Ind. J. Chem. Sect. B* **2015**, *54*, 93.
- [131] S. T. Asundaria, C. Pannecouque, E. de Clercq, K. C. Patel, *Pharm. Chem. J.* **2014**, *48*, 260.
- [132] T. Kalouda, N. Pitsikas, *Pharmacol. Biochem. Behav.* **2015**, *138*, 111.
- [133] a) A. W. Brown, T. Holmes, M. Fisher, G. M. Tozer, J. P. A. Harrity, C. Kanthou, *Chem. Med. Chem.* **2018**, *13*, 2618; b) S. K. Bhosale, S. R. Deshpande, R. D. Wagh, *J. Chem. Pharm. Res.* **2015**, *7*, 1333; c) S. K. Bhosale, S. R. Deshpande, R. D. Wagh, *Pak. J. Pharm. Sci.* **2017**, *30*, 513; d) L. F. Galuppo, F. A. Dos Reis Lívero, G. G. Martins, C. C. Cardoso, O. C. Beltrame, L. M. B. Klassen, A. V. D. S. Canuto, A. Echevarria, J. E. Q. Telles, G. Klassen et al., *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* **2016**, *119*, 41; e) N. Grynberg, R. Gomes, T. Shinzato, A. Echevarria, J. Miller, *Anticancer Res.* **1992**, *12*, 1025; f) A. Nortcliffe, A. G. Ekstrom, J. R. Black, J. A. Ross, F. K. Habib, N. P. Botting, D. O'Hagan,

- Org. Biomol. Chem.* **2014**, 22, 756.
- [134] a) S. G. Boots, C. C. Cheng, *J. Heterocycl. Chem.* **1967**, 4, 272; b) I. C. Popoff, G. H. Singhal, A. R. Engle, *J. Med. Chem.* **1971**, 14, 550.
- [135] a) Y. M. Patel, K. C. Patel, *J. Saudi. Chem. Soc.* **2015**, 19, 193; b) H. Wagner, J. B. Hill, *J. Med. Chem.* **1974**, 17, 1337; c) J. B. Hill, R. E. Ray, H. Wagner, R. L. Aspinall, *J. Med. Chem.* **1975**, 18, 50; d) S. R. Deshpande, K. V. Pai, *J. Enzym Inhib. Med. Chem.* **2012**, 27, 241.
- [136] B. Rosenkranz, B. R. Winkelmann, M. J. Parnham, *Clin. Pharmacokinet.* **1996**, 30, 372.
- [137] a) Y. Shan, D. Wang, R. Li, C. Huang, *J. Cardiovasc. Pharmacol.* **2016**, 68, 342; b) O. M. Disli, E. Sarihan, M. C. Colak, N. Vardi, A. Polat, J. Yagmur, B. Tamtekin, H. Parlakpınar, *Eur. Surg. Res.* **2013**, 51, 79.
- [138] Y. Asaji, K. Sshinozaki, M. Nagaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, 19, 1079.
- [139] M. Goetz, K. Grozinger, J. T. Oliver, *J. Med. Chem.* **1973**, 16, 671.
- [140] P. G. Wang, M. Xian, X. Tang, X. Wu, Z. Wen, T. Cai, A. J. Janczuk, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1091.
- [141] E. Y. Khmel'nitskaya, V. I. Levina, L. A. Trukhacheva, N. B. Grigoriev, V. N. Kalinin, I. A. Cherepanov, S. N. Lebedev, V. G. Granik, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, 53, 2840.
- [142] a) R. R. Gainetdinov, T. D. Sotnikova, T. V. Grekhova, K. S. Rayevsky, *Eur. J. Pharmacol.* **1997**, 340, 53; b) Anderzhaonova, E. A., I. I. Afana'ev, V. S. Kudrin, K. S. Rayevsky, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2000**, 914, 137.
- [143] a) H. Bohn, P. A. Martorana, K. Schönafinger, *Eur. J. Pharmacol.* **1992**, 220, 71; b) C. J. Smith, D. Sun, C. Hoegler, B. S. Roth, X. Zhang, G. Zhao, X.-B. Xu, Y. Kobari, K. Pritchard, W. C. Sessa et al., *Circ. Res.* **1996**, 78, 58.
- [144] A.-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, Z. Guan, A. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **2016**, 71, 643.
- [145] A.-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, A. Schmidt, *Synlett* **2017**, 28, 1990.
- [146] A. Nortcliffe, N. P. Botting, D. O'Hagan, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 4657.
- [147] G. Deguest, A. Devineau, L. Bischoff, C. Fruit, F. Marsais, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5889.
- [148] I. A. Cherepanov, L. H. Kusaeva, I. A. Godovikov, V. N. Kalinin, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, 58, 2474.
- [149] C. A. S. Schmidt, *Bachelorarbeit - Institut für Organische Chemie: TU Clausthal* **2016**.
- [150] S. D. McDermott, W. J. Spillane, *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, 16, 49.
- [151] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 12, 1.

- [152] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
- [153] A. Hernán-Gómez, E. Herd, M. Uzelac, T. Cadenbach, A. R. Kennedy, I. Borilovic, G. Aromí, E. Hevia, *Organometallics* **2015**, 34, 2614.
- [154] H. Richter, H. Schwertfeger, P. Schreiner, R. Fröhlich, F. Glorius, *Synlett* **2009**, 2009, 193.
- [155] C. Jaime, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 42.
- [156] W. Bauer, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 970.
- [157] R. Hollenstein, H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**.
- [158] S. Berger, U. Fleischer, C. Geletneky, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1183.
- [159] C. Elschenbroich, *Organometallics*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [160] J. Francos, S. Zaragoza-Calero, C. T. O'Hara, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 1408.
- [161] W. Bauer, W. R. Winchester, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, 6, 2371.
- [162] L. B. Belykh, Y. Y. Titova, A. V. Rokhin, L. N. Belonogova, F. K. Shmidt, *Russ. J. Appl. Chem.* **2008**, 81, 956.
- [163] a) W. Baker, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1381; b) H. S. Mahal, H. S. Rai, K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.* **1935**, 866; c) T. Széll, G. Schöbel, L. Baláspiri, *Tetrahedron* **1969**, 25, 707.
- [164] V. N. Kalinin, S. Fan Min, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 195.
- [165] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [166] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 2411.
- [167] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [168] C. F. Shaw, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2589.
- [169] R. Koch, *Dtsch. Med. Wochenstr.* **1890**, 756.
- [170] W. F. Kean, L. Hart, W. W. Buchanan, *Rheumatology* **1997**, 36, 560.
- [171] M. G. Lewis, S. DaFonseca, N. Chomont, A. T. Palamara, M. Tardugno, A. Mai, M. Collins, W. L. Wagner, J. Yalley-Ogunro, J. Greenhouse et al., *AIDS* **2011**, 25, 1347.
- [172] C.F. Shaw, A. Beery, G. C. Stocco, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 123, 213.
- [173] M. B. Harbut, C. Vilchèze, X. Luo, M. E. Hensler, H. Guo, B. Yang, A. K. Chatterjee, V. Nizet, W. R. Jacobs, P. G. Schultz et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, 112, 4453.
- [174] C. Gabbiani, L. Messori, M. A. Cinellu, A. Casini, P. Mura, A. R. Sannella, C. Severini, G. Majori, A. R. Bilia, F. F. Vincieri, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, 103, 310.
- [175] I. Ott, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1670.

- [176] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [177] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5. Aufl., Clarendon XXXI, Oxford, **1987**.
- [178] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chemistry* **2004**, *10*, 190.
- [179] J. Goodman, V. V. Grushin, R. B. Larichev, S. A. Macgregor, W. J. Marshall, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12013.
- [180] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1711.
- [181] H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3170.
- [182] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [183] E.-J. Vogt, V. A. Zapol'skii, E. Nutz, D. E. Kaufmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4285.
- [184] A. M. Mendoza, *Bachelorarbeit - Institut für Organische Chemie: TU Clausthal* **2019**.
- [185] K. Masuda, T. Kamiya, Y. Imashiro, T. Kaneko, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 72.
- [186] A. Krause, *Bachelorarbeit - Institut für Organische Chemie: TU Clausthal* **2017**.
- [187] a) A. Schmidt, Z. Guan, *Synthesis* **2012**, *44*, 3251; b) A. Schmidt, B. Snovydyovych, T. Habeck, P. Dröttboom, M. Gjikaj, A. Adam, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4909; c) A. Nagaki, K. Imai, S. Ishiuchi, J.-i. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 1914; *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 1934.
- [188] T. Freese, A.-L. Lücke, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1646.
- [189] E. Decuypère, L. Plougastel, D. Audisio, F. Taran, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11515.
- [190] H. Kato, S. Sato, M. Ohta, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 4261.
- [191] K.-H. Pfoertner, J. Foricher, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 653.
- [192] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2. Aufl., Elsevier-Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2010**.
- [193] V. Shafirovich, S. V. Lyman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 7340.
- [194] M. N. Hughes, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1968**, *22*, 1.
- [195] I. A. Cherepanov, V. N. Kalinin, *Mendeleev Commun.* **2000**, *10*, 181.
- [196] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395.
- [197] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [198] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269.
- [199] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 2939; *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 3011.
- [200] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2416.
- [201] G. Meng, L. Kakalis, S. P. Nolan, M. Szostak, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 378.
- [202] H. V. Huynh, T. T. Lam, H. T. T. Luong, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 34960.

- [203] M. Sekiguchi, A. Ogawa, S.-I. Fujiwara, I. Ryu, N. Kambe, N. Sonoda, *Chem. Lett.* **1990**, 19, 2053.
- [204] W. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Ikeda, T. Sugawara, Y. Kawada, H. Iwamura, *Chem. Lett.* **1981**, 10, 1353.
- [205] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2013**, 52, 2939.
- [206] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2001**, 20, 3848.
- [207] A. Flahaut, K. Toutah, P. Mangeney, S. Roland, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5422.
- [208] J.-L. Do, D. Tan, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 2667; *Angew. Chem.*, **2018**, 130, 2697.
- [209] H. Türkmen, B. Çetinkaya, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3749.
- [210] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chemistry* **2005**, 11, 1833.
- [211] a) H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 687; b) M. Albrecht in *Advances in Organometallic Chemistry* (Hrsg.: P. J. Pérez, R. West, F. G. A. Stone), Academic Press, London, England, **2014**, S. 111–158.
- [212] J. A. Lujan-Montelongo, A. O. Estevez, F. F. Fleming, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1602.
- [213] M. W. Wallasch, G. Y. Vollmer, A. Kafiyatullina, G. Wolmershäuser, P. G. Jones, M. Mang, W. Meyer, H. Sitzmann, *Z. Naturforsch. B* **2009**, 64, 18.
- [214] M. Brill, A. Collado, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, M. Vogt, H. Grützmacher, S. P. Nolan, *Organometallics* **2015**, 34, 263.
- [215] S. Gaillard, P. Nun, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, 29, 5402.
- [216] L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, 29, 2616.
- [217] a) X. Xu, S. H. Kim, X. Zhang, A. K. Das, H. Hirao, S. H. Hong, *Organometallics* **2013**, 32, 164; b) Y. D. Bidal, O. Santoro, M. Melaimi, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, G. Bertrand, C. S. J. Cazin, *Chemistry* **2016**, 22, 9404; c) Y. Kim, E. Lee, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10922.
- [218] M. Peña-López, M. Ayán-Varela, L. A. Sarandeses, J. Pérez Sestelo, *Chemistry* **2010**, 16, 9905.
- [219] K. A. Porter, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, 22, 4922.
- [220] W. F. Kean, C. J. L. Lock, H. Howard-Lock, *Inflammopharmacology* **1991**, 1, 103.
- [221] S. Gromer, L. D. Arscott, C. H. Williams, R. H. Schirmer, K. Becker, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 20096.

- [222] J. Weaver, S. Gaillard, C. Toye, S. Macpherson, S. P. Nolan, A. Riches, *Chemistry* **2011**, *17*, 6620.
- [223] M. Ishiyama, H. Tominaga, M. Shiga, K. Sasamoto, Y. Ohkura, K. Ueno, *Biol. Pharm. Bull.* **1996**, *19*, 1518.
- [224] F. Sasse, H. Steinmetz, T. Schupp, F. Pettersen, K. Memmert, H. Hofmann, C. Heusser, V. Brinkmann, P. von Matt, G. Höfle, *J. Antibiot.* **2002**, *55*, 543.
- [225] A. Schmidt, *Science of Synthesis* **2004**, *19*, 133.
- [226] V. Zoete, F. Bailly, J.-P. Catteau, J.-L. Bernier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 2983.
- [227] N. Sakai, N. Takahashi, D. Inoda, R. Ikeda, T. Konakahara, *Molecules* **2013**, *18*, 12488.
- [228] K. Rehse, K.-J. Schleifer, T. Ciborski, H. Bohn, *Arch. Pharm.* **1993**, *326*, 791.
- [229] H. Wang, Y. Shao, H. Zheng, H. Wang, J. Cheng, X. Wan, *Chemistry* **2015**, *21*, 18333.
- [230] W. Kantlehner, E. Haug, H. Isak, W. Schulz, S. Hippich, R. Baur, H. Hagen, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1721.
- [231] S. P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 920.

7 Danksagungen

Großer Dank gilt Prof. Dr. Andreas Schmidt dafür, dass er mir die Promotion mit diesem spannenden Thema ermöglicht hat. Auch möchte ich ihm für die vielen fachlichen und humoristischen Diskussionen danken. Ich habe mich in seinem familiären Arbeitskreis stets sehr wohl gefühlt.

Weiterer Dank gilt Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann für die Übernahme des Zweitgutachters dieser Arbeit. Außerdem möchte ich ihm für die Zeit als Institutsleiter des IOC danken und wünsche ihm alles Gute für seinen bevorstehenden, wohlverdienten Ruhestand.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) möchte ich für die finanzielle Ermöglichung des Promotionsprojekts danken (SCHM 1371/14-1).

Dr. Ana-Luiza Lücke danke ich für die gute gemeinsame Zusammenarbeit an diesem DFG-Projekt und für die Untersuchungen meiner Substanzen auf deren katalytische Aktivität. Auch die vielen Gespräche werden mir positiv in Erinnerung bleiben.

Der NMR-Abteilung um Dr. Jan C. Namyslo, Birgit Wawrzinek und Monika Ries danke ich für die Messungen meiner zahlreichen Sondermessungen und Extrawünschen, die einen wichtigen Teil meiner Arbeit einnehmen.

Für die Messungen der hochaufgelösten ESI-Massenspektren danke ich Prof. Dr. Andreas Schmidt, Maike Weigert des IOC und Dr. Gerald Dräger der Leibniz Universität Hannover.

Dr. Martin Nieger des Instituts für Chemie der Universität Helsinki danke ich für unzählige Röntgenstrukturanalysen.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Eike Hübner und Dr. Jan C. Namyslo für die Durchführung von DFT-Rechnungen und die Einführung in die spannende Welt der quantenmechanischen Rechnungen.

Auch bedanke ich mich bei Bettina Hinkelmann und Bianka Karge der Arbeitsgruppe (Chemische Biologie) von Prof. Dr. Marc Brönstrup des Helmholtz-Zentrums für

Danksagungen

Infektionsforschung für die Durchführung der biologischen Aktivitätstests.

Roland Zain danke ich für die schnelle Reparatur sowie Sonderanfertigung von Glasgeräten.

Bei Dr. Sascha Wiechmann möchte ich mich für die Betreuung während meiner Bachelorarbeit und für die spannenden Diskussionen bedanken.

Dank gilt auch zahlreichen Studenten, die im Rahmen von Abschlussarbeiten sowie Laborpraktika an meiner Forschung involviert waren.

Weiterhin bedanke ich mich herzlich bei Stina Bauer, Mirjam Daum, Philipp Bauer, Anna Riebisch, Alena Storm, Marco Tapken und Harun Taş für die gründliche Durchsicht meines Manuskripts.

Meinen Labornachbarn Ming Liu und Harun Bartholomäus Taş möchte ich für das produktive Arbeitsklima und für die Prägung meiner interkulturellen Sozialkompetenzen danken.

Besonders danken möchte ich der Kaffeeraumrunde um Sophie Acker, Sheida Bakhtiari, Stina Bauer, Christopher Ehrhardt, Niklas Feuge, Philipp Memmel, Martin Söftje, Marco Tapken, Harun Taş und Thea Weingartz für erheiternde Mittagspausen, musikalische Inspirationen und rosige Unterhaltungseinlagen.

Ich bedanke mich ebenfalls bei allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie für die tolle Zeit, den vielen Spaß, interessante Gespräche, feuchtfröhliche Weihnachtsfeiern und das große Vertrauen, welches mir als Druckerbeauftragter des Instituts entgegengebracht wurde.

All meinen Freunden und Verwandten möchte ich sowohl für den schönen vergangenen Lebensabschnitt als auch für eine zukünftige gemeinsame Zeit danken. Besonderer Dank gilt dabei meinen Eltern, die mir durch ihre seelische und finanzielle Unterstützung das Studium und eine sorgenfreie Kindheit erst ermöglicht haben. Vielen Dank!

Abschließend möchte ich meiner Freundin Janine Wagenfeld für die tollen gemeinsamen Momente danken. Danke, dass du immer für mich da bist und mich in dieser aufregenden Zeit immer so liebevoll unterstützt.